

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CC. QUÍMICAS**

Departamento de Química Física I



**RESPUESTA MECÁNICA DEL GRAFITO BAJO
CONDICIONES EXTREMAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Elena del Corro García

Bajo la dirección de los doctores
Valentín García Baonza
Mercedes Taravillo Corrado

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-695-0995-1

©Elena del Corro García, 2011



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

RESPUESTA MECÁNICA DEL GRAFITO BAJO CONDICIONES EXTREMAS

ELENA DEL CORRO GARCÍA

Madrid, Mayo de 2011

Tesis Doctoral

RESPUESTA MECÁNICA DEL GRAFITO BAJO CONDICIONES EXTREMAS

Directores:

Valentín García Baonza

Catedrático del Departamento de Química Física I (UCM)

Mercedes Taravillo Corralo

Profesora Titular del Departamento de Química Física I (UCM)

Autor:

Elena del Corro García

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

Madrid, Mayo de 2011

*“Si en lo pequeño está la fuerza,
si hacia lo simple anda la destreza,
volver al origen no es retroceder,
quizás sea andar hacia el saber”*

Macaco

AGRADECIMIENTOS

Aunque nunca pensé que acabaría haciendo una Tesis Doctoral, aquí estoy, y por eso quiero dar las gracias a Valen, mi director de tesis, por enseñarme este camino, además de mucha química y mucha física. He tenido algún que otro momento de pensar que no servía para esto, pero gracias a Merce, mi directora, he visto que no se me da tan mal. Así que muchas gracias a los dos, por confiar en mí, ayudarme siempre y dedicarme todo vuestro tiempo.

Si bien este trabajo ha requerido mucho esfuerzo por parte de los tres, no habría sido posible sin la ayuda de todas las personas que voy a mencionar.

Pero antes de eso, quisiera agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de la beca predoctoral y al Departamento de Química Física por su acogida en estos más de cuatro años.

La primera persona a la que quiero dar las gracias es Jesús González, por pasar esos meses conmigo enseñándome, por su proximidad y por compartir sus conocimientos mientras devorábamos sardinas en Santoña.

Quiero dar las gracias a Eli, aunque no tengo palabras, porque lo que hizo por mí durante mi estancia en Dallas fue mucho más que ayudar, mucho más que enseñar y escuchar.

Y también a Delia, porque sin ella no habría aguantado más de una semana de mi primera estancia, ella ha sido la mejor sustituta de mamá, amiga, compañera,... que he tenido.

Muchas gracias a todos mis compañeros de grupo: Mercedes, Óscar, David, Víctor y, en especial, a Edu y Nubia, por todos los buenos ratos que hemos pasado, y a Ángel, por ayudarme tanto en estos meses.

También quiero dar las gracias a todo el grupo de Altas Presiones de España, muy en especial a Javi y a Raúl, porque con ellos los congresos se vuelven mucho más divertidos.

A mis chicas del "taper", María y Laura, y a nuestro único superviviente, Willy, muchas gracias, porque no cambiaría nuestros almuerzos (a esas horas no son todavía comida) por nada, ni los cigarritos que se convierten en media cajetilla, ni las sesiones de fotos extrañas,... y porque ahora os echamos mucho de menos.

Quiero dar las gracias a la primera persona que me habló cuando cruce la puerta de esta facultad, a Vero; bueno más bien yo te pregunté y tú me contestaste, desde entonces no nos separamos ni un solo día y ha sido genial.

A la gente del Sanvi, pues me alegra pensar que sigan en mi vida: a Ana, por los más de veinte años de amistad que te niegas a reconocer en público, a Noe, porque me gusta todo lo que nos queremos que parece tener la explicación en una fuerza sobrenatural, a Virginia, que será la primera persona que verán...y a Pablo y Vero, porque me encanta que nos hayamos reencontrado. Gracias.

También quiero dar las gracias a los inhumanos, team mandarina: Pelusa, Humber, Gon, Marina, Charli, Los Joses, Mario, Caran, James, Jorge y Rober, porque tenéis algo especial y porque todas las noches me habéis ayudado a desconectar y a escalar, bueno esto más bien ha sido al revés.

Me he querido dejar lo mejor para el final: mil gracias a toda mi familia. A mis padres, Luis y Marisa, por mi burbuja de felicidad y bienestar, que me encanta, por escuchar mis monólogos cuando me pongo "protestanta" y porque todo lo que yo consigo es vuestro. A mi hermano Pablo porque todos los días me hace reír, hay días que eso es bastante fácil, pero hay otros que no, siempre lo hace y siempre me voy a la cama feliz. A mi abuela Lorenza y a mis tíos: Juani, Salva, Charo y Susi (loco, loco, loco), porque gracias a ellos mi familia es lo que es. A Anyelo, aunque ya no va a ser mi padrastro... Y a mis primos: Edu, Mica, Salvi, Cris, Andre, Ire y Ro, que son muy especiales para mí por muchos motivos que no sé expresar, pero que ellos ya conocen, porque son los más listos.

Un beso a todos.

ÍNDICE

1. Preliminares	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Objetivos.....	5
1.3. Referencias	6
2. Espectroscopía Raman en el Grafito	9
2.1. Fundamentos de Espectroscopía Raman	9
2.2. Curvas de Dispersión de Fonones del Grafito	15
2.3. Espectro Raman del Grafito	19
2.4. Modificaciones en el Espectro Raman del Grafito	23
2.5. Equipos de Espectroscopía Raman.....	30
2.6. Resumen.....	38
2.7. Referencias	39
3. Desarrollo Experimental	43
3.1. Celdas de Alta Presión.....	43
3.2. Recogida y Tratamiento de Espectros.....	60
3.3. Análisis de Espectros. Segunda Derivada y Análisis de Perfiles	68
3.4. Resumen.....	72
3.5. Referencias	73
4. Comportamiento de los Yunques bajo Compresión Axial	77
4.1. Caracterización Raman de los Yunques.....	77
4.2. Comportamiento de los Yunques en Superficie.....	82
4.3. Gradientes de Presión en el Interior del Yunque.....	99
4.4. Resumen.....	110
4.5. Referencias	111
5. Comportamiento Mecánico del Grafito	115
5.1. Interpretación del Espectro Raman del Grafito	115
5.2. Parámetros Modales de Grüneisen	130
5.3. Estrés y Rozamiento entre Capas de Grafito	134
5.4. Defectos y Estrés Límite en el Grafito	141
5.5. Resumen.....	180
5.6. Referencias	181
6. Conclusiones y Perspectivas	185
6.1. Distribución de Estrés en los Yunques.....	185
6.2. Grafito, Grafeno y otros Compuestos de Carbono	186
6.3. Perspectivas	187

1. PRELIMINARES

1.1. MOTIVACIÓN

Mientras que el efecto de la temperatura sobre las propiedades de los materiales ha sido ampliamente estudiado, existen retos importantes sobre el comportamiento de muchos sistemas bajo presión, siendo este comportamiento sorprendente y novedoso en la mayoría de los casos. Afortunadamente, los avances técnicos desarrollados durante las últimas décadas han propiciado que la investigación en condiciones extremas de presión esté presente en un gran número de áreas científicas. Hoy en día ya es posible recrear en el laboratorio las condiciones de presión del centro de la tierra o de los fondos marinos, alcanzándose en ocasiones presiones de varios millones de atmósferas (un millón de atmósferas son cien GPa).

Sin embargo, no siempre es necesario alcanzar presiones exageradas para descubrir nuevos fenómenos o encontrar aplicaciones tecnológicas en las que la presión juegue un papel fundamental. Es fácil comprobar cómo algunas áreas han incorporado esta tecnología de forma brillante y muy fructífera. Por ejemplo, el procesamiento de alimentos por alta presión (pascalización) [1] o el estudio de hidratos como fuente de almacenamiento de energía,[2] en los que las presiones alcanzadas son únicamente del orden de los cientos o miles de atmósferas, son áreas que se han beneficiado enormemente de la aplicación de las altas presiones.

Aumentando el intervalo de presiones podemos acceder a una mayor diversidad de fenómenos a caballo entre la Física y la Química. Un ejemplo clásico lo constituye el diagrama de fases del agua, donde las presiones alcanzadas pueden ser varios órdenes de magnitud mayores que las mencionadas anteriormente; por ejemplo, entre 60 y 150 GPa se ha encontrado una fase del hielo en la que los protones se disponen de forma simétrica entre los átomos de oxígeno,[3] venciendo distancias interatómicas enormes y equiparando la energía de lo que en condiciones normales conocemos como enlace de hidrógeno con la de un enlace covalente. Este y otros estudios llevados a cabo combinando presión y temperatura extremas han hecho pensar que la reactividad química presente en estas fases exóticas del agua debe ser muy diferente. Así, recientemente se han realizado simulaciones de la detonación de explosivos conteniendo hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono, cuyos productos son agua, dióxido de carbono y nitrógeno molecular en condiciones termodinámicas muy extremas.[4] La presión es, por tanto, una herramienta extraordinaria para formar nuevos compuestos, abriendo así un abanico de nuevas transformaciones químicas.

Un aumento de la presión conlleva la reactividad de moléculas insaturadas

fomentada por una reducción en el volumen.[5,6] A distancias intermoleculares críticas los enlaces múltiples se vuelven inestables y la estructura de enlaces covalentes se regenera por completo dando lugar a nuevos compuestos con nuevas propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas. Un claro ejemplo es el monóxido de carbono que, bajo presiones entre 3 y 4 GPa, se transforma en un sólido con un alto contenido energético.[7] Así, la síntesis de nuevos materiales bajo altas presiones es un área en creciente expansión. Por último, a presiones del orden de las decenas de GPa la fenomenología implicada suele entrar dentro de las áreas de la Física y la Química del Estado Sólido, con importantes repercusiones en la Ciencia de Materiales o la Geología.

Es indiscutible que entre los avances más significativos en el área de las altas presiones se encuentra el desarrollo de la celda de yunques de diamante, allá por mediados del siglo pasado.[8] Los primeros experimentos de alta presión llevados a cabo en celdas de yunque de diamante generaban condiciones no hidrostáticas (la presión generada sobre la muestra era distinta a lo largo de cada una de las direcciones), puesto que la muestra se disponía directamente entre los yunques. Muy pronto, debido a la necesidad de llevar a cabo estudios en condiciones hidrostáticas, estos experimentos prácticamente se abandonaron y comenzó a usarse una junta metálica, en la que se realiza un orificio microscópico que contiene la muestra y el medio de presión, asegurando que la presión ejercida sobre la muestra fuese, dentro de lo posible, la misma en todas las direcciones del espacio. Este hecho favorecía la reproducibilidad de las medidas, así como su interpretación.

Durante varias décadas los experimentos en condiciones no hidrostáticas han sido la excepción en la literatura especializada y, como consecuencia, existen aún importantes lagunas en el entendimiento de la materia sometida a condiciones extremas de estrés. Sin embargo, es preciso reconocer que muchos procesos naturales tienen lugar en tales condiciones y es necesario profundizar en el conocimiento tanto de la metodología experimental como de los modelos teóricos que permitan el entendimiento de tales procesos.

Si bien los experimentos sin junta metálica son mucho más complejos de interpretar, nos permiten acceder a información imposible de obtener en experimentos convencionales; de ahí nuestro interés, aún siendo conscientes de las dificultades que entrañaba tal decisión. Para llevar a cabo un estudio lo más profundo posible del comportamiento de materiales modelo bajo condiciones no hidrostáticas era necesario elegir el ejemplo adecuado. Como demostraremos, el grafito proporciona una serie de ventajas en este sentido.

El grafito es un compuesto laminar, fácilmente exfoliable,[9] en el que los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y forman tres enlaces covalentes en un mismo plano a un ángulo de 120° . Mientras que el enlace covalente entre los átomos de una capa es muy fuerte, las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals mucho más débiles.[10] Esta estructura en capas del grafito es lo que convierte a este material en un modelo ideal para su estudio en

condiciones no hidrostáticas utilizando celdas de yunques. En concreto, en este trabajo se estudiarán muestras de grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG), una forma de grafito de alta calidad y con un alto nivel de orientación cristalográfica a lo largo del eje perpendicular al plano de las capas de grafeno.

Una de las dificultades de esta Tesis Doctoral ha sido la de definir las condiciones de estrés generadas sobre la muestra y en el interior de los propios yunques de la celda de presión. Aunque la fuerza se aplique a lo largo de una única dirección, aparecen componentes de estrés en el plano perpendicular. Por lo tanto, sobre la muestra y los yunques, así como en la interfase, actúan siempre fuerzas en todas las direcciones, pero de diferente magnitud y sentido. Conocer pues las condiciones a las que está sometido el grafito es requisito indispensable para entender su comportamiento mecánico/elástico.

Precisamente, y en relación con el grafito, en los últimos años han aparecido una serie de estudios sobre el grafeno, tanto en presión hidrostática como en tensión uni/biaxial.[11-15] Aún no existe un claro acuerdo en cuanto a la respuesta del grafeno y esto se debe en parte a la falta de una clara definición de las condiciones de estrés.[16] Por ejemplo, cuando se estira el grafeno a lo largo de una única dirección (tensión uniaxial) éste, debido a su naturaleza y estructura, experimenta una compresión en la dirección perpendicular a la de la tensión, no pudiendo hablarse así de condiciones puramente uniaxiales.[17]

A estas alturas, cualquier investigador familiarizado con la temática de los compuestos de carbono (diamante, grafito, grafeno y nanotubos de carbono, entre otros) reconocería inmediatamente que la técnica más adecuada para abordar el estudio que nos planteamos es, sin duda alguna, la espectroscopía Raman. El carácter no destructivo de esta espectroscopía, que permite el posterior estudio de la muestra mediante otras técnicas, la elevada intensidad de la señal, como consecuencia de la particular estructura electrónica [18] que presentan los compuestos derivados del grafito, y el acceso óptico disponible en las celdas de yunque la convierten en la herramienta ideal para el objetivo de esta Tesis Doctoral. Además, la novedosa modalidad de imagen Raman [19-22] permite detectar, a nivel micro/nanoscópico, las modificaciones estructurales que pueda haber sufrido la muestra, mediante el análisis de los cambios observados en el espectro.

En esta Tesis Doctoral se combinan, pues, la espectroscopía Raman de compuestos de carbono y las celdas de alta presión de tipo yunque. Esta combinación conlleva una importante limitación: el empleo de yunques de diamante, ya que la intensa contribución Raman del diamante se superpone sobre la de la muestra, de manera que parte del espectro Raman del grafito es inaccesible. De hecho, el empleo de yunques de diamante ha impedido hasta el momento estudiar el efecto de la presión en algunas de las bandas más características de los compuestos derivados del carbono. Por este motivo, en este trabajo, se han empleado yunques alternativos; en concreto, el zafiro (Al_2O_3) y la moissanita (6H-SiC). El empleo de yunques diferentes al diamante no es muy habitual en la comunidad científica de

alta presión, pero permiten igualmente llevar a cabo estudios de enorme interés alcanzando presiones suficientemente elevadas. [23,24]

Como decíamos, el primer paso antes de abordar el estudio del grafito bajo estrés es conocer las condiciones generadas en el interior de la celda de presión, al no seguirse el protocolo convencional de los experimentos hidrostáticos en celdas de yunque. Por ello, será necesario estudiar primero el comportamiento de los yunques alternativos, de forma semejante a estudios previos en el diamante,[25] lo que supone un estudio muy interesante en sí mismo y uno de los retos de esta Tesis Doctoral.

Otra dificultad añadida a nuestros experimentos es la necesidad de establecer un protocolo para estimar el estrés al que se somete la muestra, puesto que la disposición directa de la muestra sobre los yunques impide incorporar los sensores típicos de presión. Además, la mayoría de los trabajos dedicados al desarrollo de sensores indirectos de presión se centran en establecer escalas reproducibles y lo más precisas posibles en condiciones hidrostáticas. Es, precisamente, la aparición de componentes de estrés no hidrostático lo que invalida la estimación de la presión con las escalas secundarias más comunes. La escala más extendida es la que se basa en la luminiscencia del rubí;[26] afortunadamente, el rubí no es más que un cristal de óxido de aluminio dopado con cromo(III), por lo que las componentes de estrés se estimarán a partir del comportamiento de los propios yunques de presión, tomando como referencia la información disponible en la literatura para el rubí.

Conocidos el comportamiento de los yunques y las condiciones generadas en el interior de la celda abordaremos la temática fundamental de este trabajo, esto es, el estudio del comportamiento del grafito en condiciones extremas, tan estudiado pero tan poco comprendido aún en algunos aspectos.

Los estudios a altas presiones no tienen como única finalidad el conocer el estado de determinados sistemas en condiciones extremas porque se vaya a trabajar con ellos en dichas condiciones sino que, además, permiten acceder a información difícil de obtener por otros métodos. En nuestro caso en concreto, un claro ejemplo de esta aplicación es, como veremos, la asignación de algunas bandas controvertidas del espectro Raman del grafito.

Además, puesto que la frecuencia de vibración está íntimamente relacionada con la constante de fuerza y el orden de los enlaces presentes en el material, la combinación de la espectroscopía Raman junto con la alta presión permite analizar la compresibilidad de los materiales bajo estudio, aspecto muy interesante en otros ámbitos de investigación, como por ejemplo la búsqueda de materiales superduros.[27] En nuestro caso, sin embargo, éste será el paso previo al estudio de muestras de grafito con un alto grado de deformación. El análisis de las muestras recuperadas tras los tratamientos de estrés, las cuales presentan un gran número de defectos, nos va a permitir obtener información acerca de la respuesta mecánica de la muestra y su estado tras dicha manipulación, estableciendo correlaciones entre dicha respuesta mecánica y determinados parámetros espectroscópicos (frecuencias, anchuras e intensidades de las bandas analizadas).

Por otra parte, la reciente explosión de información debido al aislamiento del grafeno [28] y las expectativas que éste, junto con los nanotubos de carbono,[29] han generado en la comunidad científica, ha contribuido a que el grafito vuelva a estar en el punto de mira de muchos científicos. Si bien esta circunstancia podría parecer beneficiosa desde el punto de vista de la oportunidad de nuestras investigaciones, lo cierto es que ha complicado enormemente la comparación de nuestros resultados, dado el incesante número de publicaciones que vienen apareciendo en la literatura especializada, con resultados no siempre convincentes y a menudo controvertidos.

En definitiva, somos conscientes de que el presente trabajo, sin pretenderlo en su concepción, se encuadra dentro de una temática coyunturalmente de moda, pero a la vez arriesgada y controvertida, en donde se analiza el comportamiento de sistemas aparentemente muy estudiados, pero bajo condiciones bastante inusuales. En cualquier caso, estamos convencidos de que nuestros resultados aportan una información muy valiosa en diferentes campos científicos, que está claramente diferenciada de la existente en la literatura y que justifica y da sentido pleno a esta Tesis Doctoral.

1.2. OBJETIVOS

Como acabamos de explicar, nuestro interés fundamental es conocer la respuesta del grafito bajo condiciones extremas de estrés; aunque queda claro que, para ello, necesitaremos desarrollar nuevas metodologías de análisis o mejorar las existentes. Por ello, nos planteamos los dos grandes objetivos genéricos que se resumen a continuación.

- Estudiar el comportamiento elástico de los yunques utilizados para generar el estrés, zafiro y moissanita, tanto en la superficie del yunque, que estará en contacto con la muestra, como a lo largo de todo su volumen. Esto permitirá analizar las condiciones de estrés generadas en el interior de una celda de presión y conocer en qué regiones de la celda el estrés generado es máximo.
- Estudiar los efectos del estrés en el grafito, señalando las diferencias existentes entre experimentos hidrostáticos o uniaxiales y los aquí realizados, analizando la reversibilidad de los fenómenos observados y diferenciando cuáles de estos fenómenos se deben a una disminución del volumen y cuáles a la aparición de diversos componentes de estrés. Con todo ello estaremos en disposición de conocer el comportamiento elástico del grafito bajo estrés y analizar la respuesta mecánica del grafito recuperado tras un ciclo de estrés.

Ambos objetivos se abordarán de forma extensa en los Capítulos 4 y 5 de esta Memoria, respectivamente, una vez establecidas las bases interpretativas necesarias en los Capítulos 2 y 3, que pasamos a desarrollar a continuación.

1.3. REFERENCIAS

- [1] High Pressure Processing of Foods, Eds. C. J. Doona, F. E. Feeherry, Blackwell publishing and the Institute of Food Technologies, Ames, USA (2007).
- [2] E. D. Sloan, Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates, *Nature* **426**, 353 (2003).
- [3] P. Loubeyre, R. Le Toullec, E. Wolanin, M. Han, D. Hausermann, Modulated Phases and Proton Centring in Ice Observed by X-Ray Diffraction up to 170 GPa, *Nature* **397**, 503 (1999).
- [4] C. J. Wu, L. E. Fried, L. H. Yang, N. Goldman, S. Bastea, Catalytic Behaviour of Dense Hot Water, *Nature Chem.* **1**, 57 (2009).
- [5] R. J. Hemley, Effects of High Pressure on Molecules, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 763 (2000).
- [6] V. Schettino, R. Bini, Molecules Under Extreme Conditions: Chemical Reactions at High Pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1951 (2003).
- [7] M. J. Lipp, W. J. Evans, B. J. Baer, C. S. Yoo, High-Energy-Density Extended CO Solid, *Nature Mat.* **4**, 211 (2005).
- [8] W. A. Bassett, Diamond Anvil Cell, 50th Birthday, *High Press. Res.* **29**, 163 (2009).
- [9] Y. Miyamoto, H. Zhang, D. Tománek, Photoexfoliation of Graphene from Graphite: an Ab Initio Study, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 208302 (2010).
- [10] L. Spanu, S. Sorella, G. Galli, Nature and Strength of Interlayer Binding in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 196401 (2009).
- [11] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening, *ACS Nano* **2**, 2301 (2008).
- [12] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters, and Sample Orientation, *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- [13] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, J. Hone, Phonon Softening and Crystallographic Orientation of Strained Grapheme Studied by Raman Spectroscopy, *PNAS* **106**, 7304 (2009).
- [14] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, C. Galiotis, Compression Behavior of Single Layer Graphene, *ACS Nano* **4**, 3131 (2010).

- [15] C. Metzger, S. Remi, M. Liu, S. Kusminskiy, A. Castro Neto, A. Swan, B. Goldberg, Biaxial Strain in Graphene Adhered to Shallow Depressions, *Nano Lett.* **10**, 6 (2010).
- [16] I. Robinson, R. Harder, Coherent X-Ray Diffraction Imaging of Strain at the Nanoscale, *Nature Mat.* **8**, 291 (2009).
- [17] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, C. Galiotis, Compression Behavior of Single-Layer Graphenes, *ACS Nano* **4**, 3131 (2010).
- [18] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185503 (2004).
- [19] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari, Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers, *Nano Lett.* **7**, 2711 (2007).
- [20] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Raman Imaging of Graphene, *Solid State Comm.* **143**, 44 (2007).
- [21] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res.* **1**, 273 (2008).
- [22] J. A. Robinson, C. P. Puls, N. E. Staley, J. P. Stitt, M. A. Fanton, K. V. Emtsev, T. Seyller, Y. Liu, Raman Topography and Strain Uniformity of Large-Area Epitaxial Graphene, *Nano Lett.* **9**, 964 (2009).
- [23] J. Xu, H. Mao R. J. Hemley, E. Hines, The Moissanite Anvil Cell: a New Tool for High-Pressure Research, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11543 (2002).
- [24] J. Xu, H. Mao R. J. Hemley, The Gem Anvil Cell: High-Pressure Behaviour of Diamond and Related Materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11549 (2002).
- [25] R. J. Hemley, H. Mao, G. Shen, J. Badro, P. Gillet, M. Hanfland, D. Häusermann, X-ray Imaging of Stress and Strain of Diamond, Iron, and Tungsten at Megabar Pressures, *Science* **276**, 1242 (1997).
- [26] K. Syassen, Ruby under Pressure, *High Press. Res.* **28**, 75 (2008).
- [27] W. L. Mao, H.g Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R. J. Hemley, Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite, *Science* **302**, 425 (2003).
- [28] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/novoselov-lecture.html
- [29] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature* **354**, 56 (1991).

2. ESPECTROSCOPIA RAMAN EN EL GRAFITO

Este capítulo tiene como finalidad dar una visión general de la espectroscopía Raman pues, como comentamos, ésta será la herramienta fundamental en la caracterización del grafito en esta Tesis Doctoral.

Comenzaremos explicando el fenómeno de dispersión Raman convencional, pasando, a continuación, a describir la modalidad de dispersión Raman resonante, pues ambos fenómenos son responsables de las contribuciones presentes en el espectro Raman del grafito, debido, como veremos, a su particular estructura electrónica.

Posteriormente, estudiaremos el espectro Raman del grafito, basándonos en su curva de dispersión de fonones, para dar explicación al origen de las bandas presentes en el espectro. Una vez entendido el espectro Raman del grafito, analizaremos todas las posibles modificaciones que éste puede sufrir debido a diversos factores tales como el número de capas o el tamaño cristalino en el plano basal, entre otros. Como se verá en el Capítulo 5, al analizar las muestras de grafito recuperadas tras un ciclo de estrés, el tener en mente los resultados de estos estudios previos nos permitirá extraer ciertas conclusiones que nos ayudarán a entender los posibles fenómenos que pueden tener lugar durante la compresión/descompresión de las muestras de grafito.

Para finalizar, en la última sección de este capítulo, se detallarán cada uno de los componentes integrantes en un equipo genérico de espectroscopía Raman, para describir después cada uno de los equipos empleados en este trabajo que son los siguientes: el equipo de microscopía Raman acoplado al monocromador HR 460 de Jobin Yvon, el microscopio Raman Confocal BWTEK (situados ambos en la Universidad Complutense de Madrid) y el equipo Raman T64000 de Horiba Jobin Yvon (de la Universidad de Cantabria y del Instituto NanoTech de la Universidad de Texas).

2.1. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

El fenómeno de la dispersión Raman fue probado experimentalmente por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en 1928.[1] En aquel momento el profesor Raman impartía clases de Física en la cátedra Palit de la Universidad de Calcuta donde sus investigaciones iniciales se enmarcaban en otros campos del conocimiento como

la Astronomía. En un viaje en barco a Europa en 1921 llevó a cabo una serie de observaciones con el fin de explicar el color azul oscuro del mar. A estos primeros experimentos siguieron otros semejantes que dieron paso a su gran hallazgo. En 1923 comenzó a estudiar el fenómeno de la dispersión de luz en alcoholes y siete años después le concedieron el premio Nobel [2] por la explicación del fenómeno de dispersión de luz inelástica que lleva su nombre. Durante este tiempo otros dos grupos de investigación, uno francés [3] y otro ruso,[4] llevaban a cabo trabajos similares en otros sistemas. En la Figura 2.1 se muestran dos fotografías, una de C. V. Raman y otra de uno de los equipos utilizados por el investigador.



Figura 2.1. Equipo de espectroscopía Raman de la Universidad de Bangalore (India). Fotografía cortesía del profesor Emilio Aicart Sospedrá.

Desde su descubrimiento, la espectroscopía Raman ha pasado por diversas etapas; en un primer momento, hasta la década de los 90, su utilización era meramente académica pero, con el desarrollo tecnológico de nuevas fuentes de excitación (láser) y de equipos de detección, ha pasado a ser actualmente una técnica en expansión, estando cada día más presente en los protocolos de caracterización de un gran número de compuestos. Así, las aplicaciones de la espectroscopía Raman se encuentran en un buen número de disciplinas científicas, como pueden ser, entre otras, las Ciencias Medioambientales, la Arqueología, la Biología o, como veremos a lo largo de la Tesis Doctoral, la Nanotecnología.

Espectroscopía Raman Convencional

Cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre un sistema provoca oscilaciones en los electrones convirtiéndolos en fuentes reemisoras de radiación en todas direcciones, es decir, en fuentes dispersoras de luz. Éste es el fenómeno en que se basan muchas de las técnicas espectroscópicas y de caracterización estructural. En el caso concreto de la dispersión Raman es conveniente que la energía de la radiación incidente sea muy superior a la diferencia energética entre dos estados vibracionales^{*}, dado que el intercambio de momento en la interacción debe ser pequeño.[^] Como consecuencia de dicha interacción el fotón promociona al sistema a un estado superior virtual, el cual abandona rápidamente emitiendo un fotón. Si tras esta interacción el sistema regresa al estado inicial, en lo que se denomina interacción elástica, la energía[♦] del fotón dispersado ($\tilde{\nu}_2$) es la misma que la del fotón incidente ($\tilde{\nu}_1$), dando lugar al fenómeno conocido como dispersión Rayleigh, mostrado en la Figura 2.2b. Este es el proceso más probable; sólo una pequeña fracción de los fotones incidentes se dispersa inelásticamente y por ello la intensidad de la dispersión Rayleigh es muy superior (10^6 - 10^7 veces mayor) a la de las mencionadas a continuación.

Cuando tiene lugar una interacción inelástica el sistema regresa a un estado vibracional diferente del inicial y $\tilde{\nu}_2$ es diferente a $\tilde{\nu}_1$. El valor de $\tilde{\nu}_2$ puede ser menor o mayor que $\tilde{\nu}_1$ dependiendo del estado vibracional inicial del sistema. Si el sistema se encuentra en el estado fundamental y regresa a un estado vibracional de energía mayor al inicial se produce la dispersión Raman Stokes, mostrada en la Figura 2.2c. La energía del fotón dispersado en este caso es $\tilde{\nu}_1 - \omega_v$, donde ω_v es la diferencia de energía entre los estados vibracionales inicial y final, que recibe el nombre de frecuencia o desplazamiento Raman. Si el sistema se encuentra en un estado vibracional excitado y regresa a un estado de menor energía que el inicial se produce la dispersión Raman anti-Stokes, y la energía del fotón dispersado es $\tilde{\nu}_1 + \omega_v$, tal y como se indica en la Figura 2.2a. Por su propia naturaleza, las señales anti-Stokes son de menor intensidad que las Stokes, pues su magnitud está relacionada con la población relativa del estado vibracional excitado, la cual viene determinada por la ecuación de Boltzmann:

^{*} En gases, e incluso en líquidos, la espectroscopía Raman puede involucrar estados rotovibracionales. Esta circunstancia carece de relevancia en los sistemas considerados en esta Tesis Doctoral.

[^] Tradicionalmente se conoce como dispersión Raman a aquella en la que la radiación incidente utilizada se encuentra en la región visible del espectro, aunque actualmente también se usa radiación infrarroja y ultravioleta. Existen otras técnicas que miden dispersión inelástica y que usan otra radiación incidente como los rayos X o partículas como los neutrones; estas técnicas son conocidas por sus acrónimos IXS e INS, respectivamente.

[♦] Para representar la energía de un determinado fotón se ha utilizado la magnitud número de ondas que suele expresarse con el símbolo $\tilde{\nu}$, en unidades de cm^{-1} .

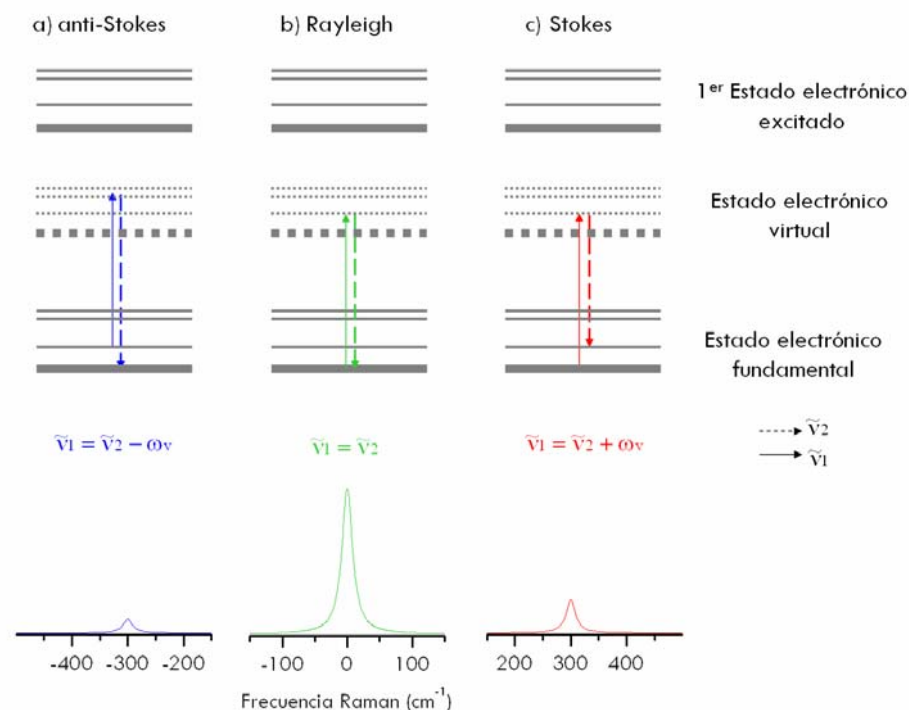


Figura 2.2. Esquemas de los estados electrónicos fundamental, excitado y virtual de un sistema genérico, sobre los que se indican las transiciones que dan lugar a las dispersiones (b) Rayleigh, (c) Stokes y (a) anti-Stokes. En la parte inferior se ha representado la relación de intensidades de las señales procedentes de los tres tipos de dispersión.*

$$\frac{N_e}{N_f} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Ecuación 2-1}$$

donde N_f y N_e son las poblaciones de los estados vibracionales fundamental y excitado respectivamente, ΔE es la diferencia de energía entre dichos estados, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Los esquemas mostrados en la Figura 2.2 son simplificaciones de los estados electrónicos de un sistema; sin embargo, pese a que nuestros sistemas de estudio son sólidos, a efectos interpretativos podemos recurrir a la aproximación armónica para una molécula diatómica y estimar la relación entre la energía de la vibración ($\tilde{\nu}$) y la constante de fuerza del enlace (k) mediante la siguiente expresión:

* En esta representación el criterio de signos elegido para el eje de abscisas sitúa la dispersión Stokes en valores de frecuencia Raman positivos y la dispersión anti-Stokes en valores negativos, pese a ser ésta última más energética, ya que $E = h c \tilde{\nu}$, donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ecuación 2-2

donde μ es la masa reducida del sistema.

Como comentábamos, la espectroscopía Raman proporciona información acerca de las vibraciones del sistema bajo estudio; de todas las vibraciones posibles en un sistema sólo son activas en Raman aquellas en las que el movimiento atómico asociado conlleve una variación de la polarizabilidad, siendo la intensidad de la banda asociada a la vibración proporcional a dicha variación. Para evaluar la intensidad del fenómeno de dispersión Raman en un sólido tomaremos el desarrollo seguido por Martin y Falicov [5]. En él los autores estudian la variación de la sección eficaz de dispersión Raman (dS) de un fotón incidente ($\tilde{\nu}_1$) en un fotón dispersado ($\tilde{\nu}_2$) que cumple la siguiente condición:

$$\hbar \omega_v < \hbar (\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2) < \hbar (\omega_v + d\omega_v)$$
Ecuación 2-3

Con esta restricción y sabiendo que los estados inicial (i) y final (f) de la transición son discretos se obtiene la siguiente expresión para la sección eficaz diferencial para un elemento de ángulo sólido ($d\Omega$):

$$dS = \frac{|K_{2f,fi}|^2 (\tilde{\nu}_1 - \omega_v)^2}{4\pi^2 \hbar^2 c^4} d\Omega$$
Ecuación 2-4

donde $|K_{2f,fi}|$ es un elemento de matriz que incluye todas las transiciones, entre los estados final e inicial, que involucran dos fotones.

Este elemento de matriz lo estudiaremos con más detalle en la siguiente subsección donde hablaremos de la espectroscopía Raman resonante (RRS), fenómeno que en el caso del grafito y otros materiales derivados tiene lugar junto con la espectroscopía Raman convencional (RS), como veremos más adelante.

Espectroscopía Raman Resonante

En la RS la energía de excitación es poco relevante, si bien ésta suele seleccionarse para disminuir interferencias luminiscentes o para aumentar la eficiencia de la dispersión puesto que la intensidad de luz dispersada es proporcional a la cuarta potencia de la energía de la radiación incidente:

$$I \propto (\tilde{\nu}_1 \pm \omega_v)^4 |K_{2f,fi}|^2$$
Ecuación 2-5

Sin embargo, cuando la energía de la radiación incidente coincide con la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos, puede tener lugar la RRS. La RRS involucra, pues, estados electrónicos excitados, con diferencias de energía de entre 1 y 5 eV respecto al estado fundamental, provocando un fuerte acoplamiento entre dos fenómenos cuyas frecuencias asociadas difieren en varios órdenes de magnitud y consiguiendo, así, aumentar notablemente la intensidad de determinados tránsitos

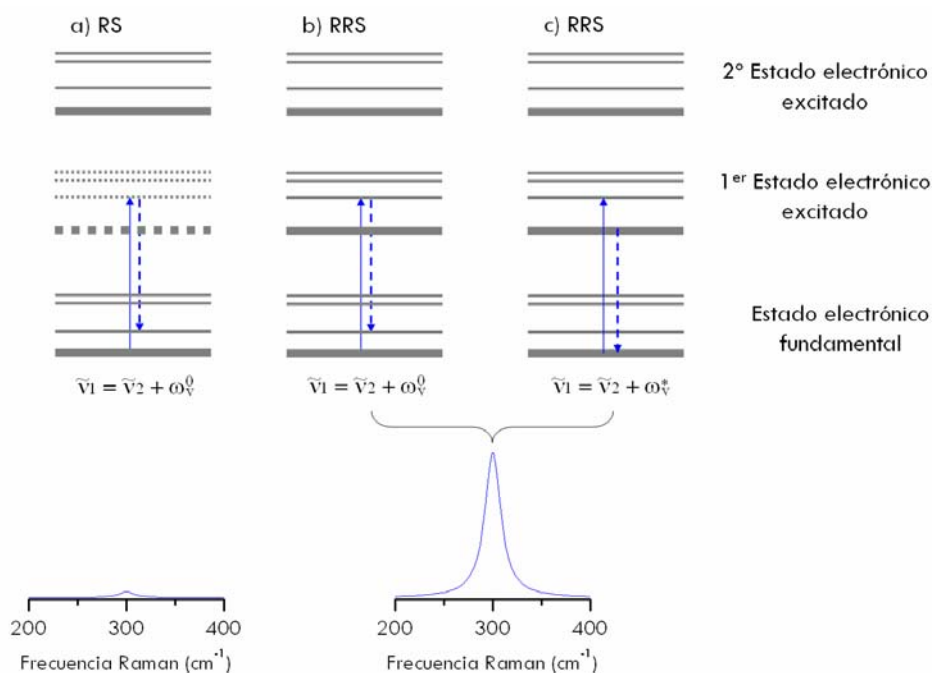


Figura 2.3. Esquema de los estados electrónicos fundamental, primer y segundo excitado de un sistema genérico. En RRS el nivel responsable de la dispersión coincide con un nivel electrónico permitido y puede involucrar vibraciones del estado electrónico (b) fundamental o (c) excitado. En la parte inferior se ha representado la relación de intensidades de una señal procedente de este fenómeno en comparación con la (a) RS.

de intensidad despreciable en RS. En estas condiciones, pueden estar involucradas vibraciones tanto en el estado electrónico fundamental como en el excitado, tal y como se ilustra en el diagrama simplificado que se muestra en la Figura 2.3.

La justificación de este aumento de intensidad de la señal Raman la encontramos en el elemento de matriz $|K_{2f,fi}|$ de la Ecuación 2-4. De todos los términos que componen este elemento de matriz el término susceptible de originar RRS es el dado en la siguiente expresión:

$$|K_{2f,fi}| \propto \sum_r \frac{\langle \omega n | H_{RM} | 0r \rangle \langle 0r | H_{RM} | \omega l \rangle}{\hbar (\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad \text{Ecuación 2-6}$$

donde H_{RM} representa el Hamiltoniano de la interacción radiación-materia y $\omega/0$ la presencia/aniquilación de un fotón. Además, como en RRS se consideran estados vibrónicos (vibracionales y electrónicos), se pueden definir tres estados: l , n y r , siendo este último el estado responsable de que ocurra la RRS y l y n los estados vibrónicos inicial y final, respectivamente. De ahí que cuando la energía de la radiación incidente se aproxima a la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos el denominador tiende a cero haciendo que $|K_{2f,fi}|$ aumente varios

órdenes de magnitud y con ello la intensidad de las señales Raman.

Tanto en el caso del grafito como en el de otros sistemas afines, grafeno y nanotubos de carbono (CNT), entre otros, la particular estructura electrónica de estos sistemas,[6-8] mostrada en la Figura 2.4b, provoca que siempre nos encontremos en condiciones de resonancia en las proximidades del punto K de la primera zona de Brillouin. Como se puede observar, en estos puntos K, y sus simétricos K', la diferencia de energía entre el último orbital lleno (π) y el primero vacío (π^*) se anula. De manera que en las proximidades de estos puntos de alta simetría la condición de la RRS se satisface para cualquier energía de excitación; obteniéndose señales Raman razonablemente intensas incluso cuando se muestrea un único CNT o una única capa de grafeno. La RRS será, por tanto, un fenómeno clave a la hora de interpretar el espectro Raman de dichos sistemas.

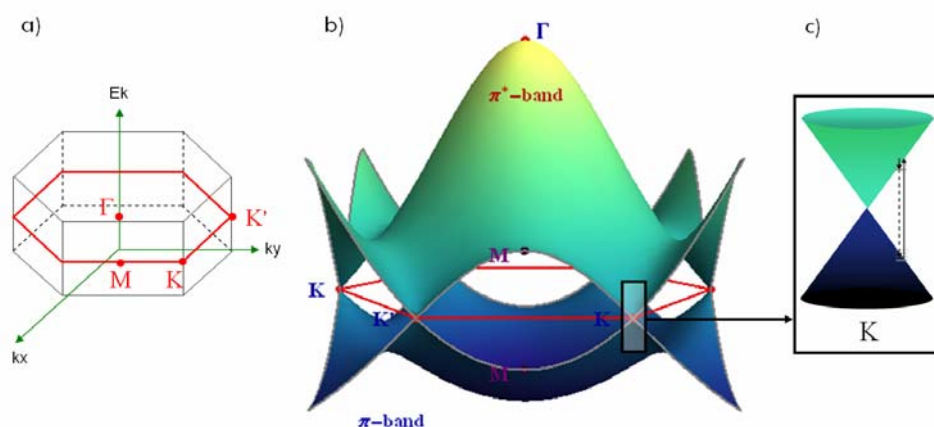


Figura 2.4. (a) Primera zona de Brillouin. (b) Estructura de bandas electrónicas del grafeno. (c) Ampliación de la estructura de bandas electrónicas en las proximidades del punto K, donde tiene lugar la RRS.

2.2. CURVAS DE DISPERSIÓN DE FONONES DEL GRAFITO

Dado que el principal sistema de estudio en esta Tesis Doctoral es un sistema no molecular, la interpretación de aquellas propiedades relacionadas con el movimiento de los átomos en la red cristalina requiere el conocimiento previo de las relaciones de dispersión de fonones. Los fonones son las cuasi-partículas que describen las vibraciones de una red cristalina, es decir, son los modos normales de vibración del cristal. Un cristal posee $3N$ ramas fonónicas, donde N es el número de átomos en la celda unidad. Véase como ejemplo la Figura 2.5, donde se muestra una relación de dispersión de fonones genérica en la que se relaciona la energía del fonón (ω) con el vector de onda (k). En un cristal tridimensional existen tres ramas acústicas (A), correspondientes a desplazamientos en fase de los átomos del cristal, cuya frecuencia tiende a cero a medida que el vector de onda también lo hace; las ramas restantes, en las que los átomos se mueven fuera de fase, son los modos ópticos (O). Al considerar sistemas de más de una dimensión, estas ramas a

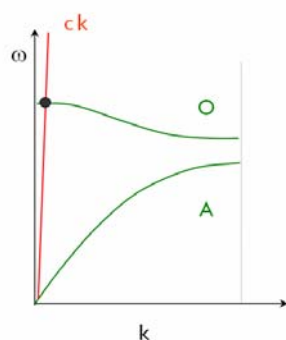


Figura 2.5. Curvas de dispersión de fonones para un cristal genérico que posee una rama óptica y una acústica (líneas verdes. La línea roja representa la relación de dispersión para la radiación electromagnética ($\omega = ck$).

su vez se dividen en longitudinales (L) o transversales (T).

En las técnicas espectroscópicas la muestra se excita con radiación electromagnética cuya relación de dispersión se representa mediante una línea roja en la Figura 2.5. Para que se produzca el acoplamiento electrón-fonón es necesario que las relaciones de dispersión del fonón y de la radiación electromagnética incidente sean muy próximas. Éste es el motivo por el cual en RS sólo tenemos acceso a vibraciones ópticas próximas a $k = 0$ (círculo negro de la Figura 2.5); es decir, vibraciones ópticas en el punto Γ de la primera zona de Brillouin. Por otro lado, de estas últimas vibraciones sólo serán activas en RS aquellas que cumplan las reglas de selección que determinan la magnitud del numerador de la Ecuación 2-6. Por este motivo, para obtener la curva de dispersión de fonones del grafito mostrada en la Figura 2.6, fue necesario combinar diversas técnicas experimentales así como cálculos teóricos. Hasta hace poco tiempo el único método para la determinación experimental de estas curvas era la INS, que requiere monocristales de gran tamaño (del orden de cm). Monocristales tan grandes no existen para el grafito; este es el motivo por el cual, al faltar datos experimentales, la dispersión de fonones del grafito ha sido un tema de debate durante bastante tiempo, proponiéndose un gran número de modelos teóricos. De hecho, esta dispersión de fonones no se ha medido de manera completa* hasta muy recientemente,[9,10] mediante dispersión inelástica de rayos X (IXS), que requiere cristales de menor tamaño (del orden de 100 μm). Como se puede observar en la Figura 2.6 y de acuerdo con lo comentado anteriormente, el grafeno posee seis ramas fonónicas ($N = 2$), tres ópticas y tres acústicas; sin embargo, al considerar el grafito han de tenerse en cuenta vibraciones entre capas adyacentes, de ahí que el grafito posea doce ramas fonónicas ($N = 4$), nueve ópticas y tres acústicas. Por ello, para el grafito las curvas de dispersión de fonones son algo más complejas,[11,12] aunque ambos compuestos presentan ramas prácticamente coincidentes, salvo por algunas ramas ópticas adicionales de baja frecuencia presentes en el grafito, cuya forma es muy semejante a la de las ramas acústicas del grafeno, como vemos en la Figura 2.6.

* Faltaban datos en varias regiones importantes de la zona de Brillouin, como la dirección K-M y los alrededores del punto K'.

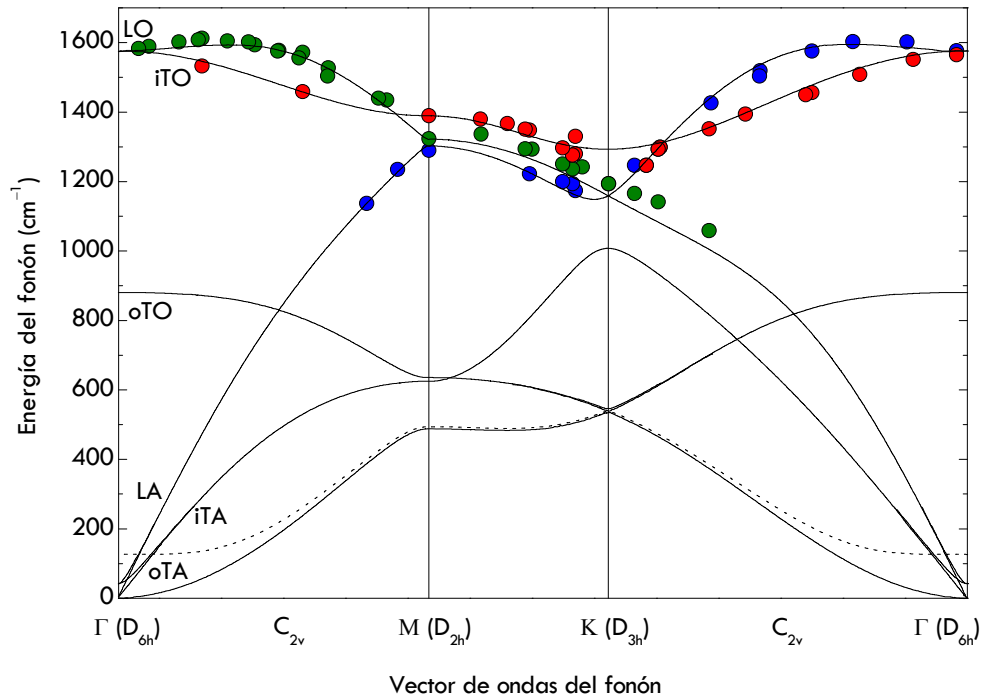


Figura 2.6. Curvas de dispersión de fonones de grafito/grafeno. Los símbolos representan medidas de IXS [9] y las líneas cálculos ab initio.[11] La línea discontinua representa una rama óptica de baja frecuencia del grafito. En la parte inferior se indican la simetría en los puntos de alta simetría.

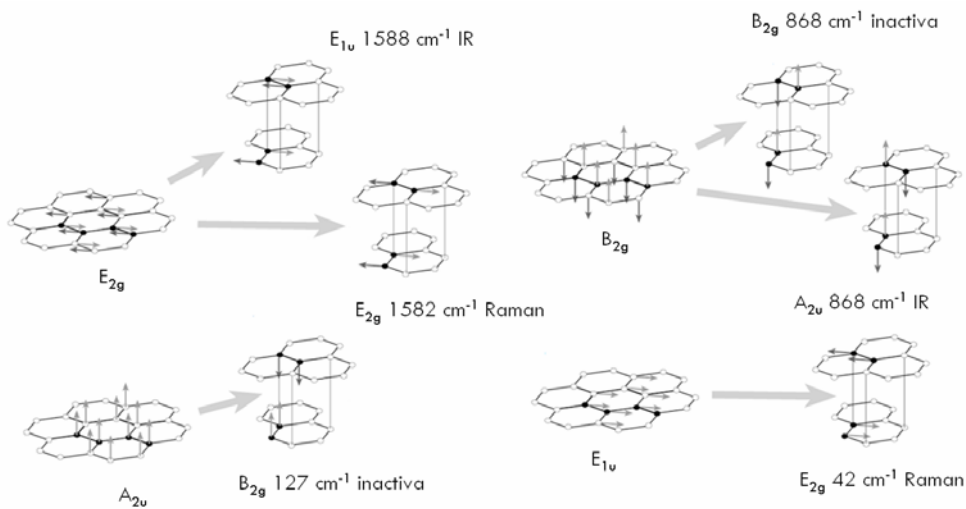


Figura 2.7. Movimientos atómicos del grafeno y del grafito correspondientes a sus ramas fonónicas en $\Gamma (D_{6h})$, tomado de la referencia [13].

En la Figura 2.7 se muestran los movimientos atómicos del grafeno correspondientes a sus fonones ópticos y acústicos en el punto Γ (simetría D_{6h}), que dan origen a los fonones ópticos del grafito al considerar el movimiento atómico entre capas adyacentes. Asimismo, se indica la simetría, frecuencia y actividad, Raman o infrarroja (IR), de cada una de las vibraciones. Entre los movimientos del grafito podemos distinguir aquellos en los que la vibración tiene lugar dentro de una capa, denominados comúnmente movimientos dentro del plano: E_{2g} a 42 cm^{-1} , E_{2g} a 1582 cm^{-1} y E_{1u} a 1588 cm^{-1} . La primera de estas vibraciones se corresponde con una rama fonónica cuasi-acústica que en el grafeno se denomina iTA (donde la letra “i” indica dentro del plano en terminología inglesa, *in plane*) y las otras dos se corresponden con las ramas fonónicas, coincidentes en grafito y grafeno, denominadas LO e iTO . Por otro lado, se reconocen los movimientos que involucran el desplazamiento relativo de una capa de grafeno respecto de la contigua, a los que denominamos movimientos fuera del plano: B_{2g} a 147 cm^{-1} , B_{2g} a 868 cm^{-1} y A_{2u} a 868 cm^{-1} . Sus ramas fonónicas correspondientes son la oTA y oTO , respectivamente (donde la letra “o” indica fuera del plano en terminología inglesa, *out of plane*). Esta clasificación juega un papel importante, como veremos en el Capítulo 5, a la hora de interpretar el origen de las bandas del espectro Raman de segundo orden; puesto que debe existir cierta similitud entre el movimiento asociado a la banda de primer orden y el asociado al sobretono o banda de combinación correspondiente.

Como observamos en la Figura 2.6, además del punto Γ (D_{6h}) existen otros puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin del grafito; éstos son el punto M (D_{2h}) y el ya comentado, al hablar de la estructura electrónica del grafito, punto K (D_{3h}), cuya importancia veremos a lo largo de este capítulo. En la Tabla 2.1 se resume la simetría de los seis fonones comunes en grafito y grafeno, así como la energía calculada mediante métodos *ab initio*, [11] en los tres puntos de alta simetría mencionados. Además, en las dos últimas filas se indica la simetría de estas ramas fonónicas en las direcciones $\Gamma-M$ y $\Gamma-K$ en las que la simetría se reduce al grupo C_{2v} .

Tabla 2.1 Energía (en cm^{-1}), tomada de la referencia [11], y simetría de los fonones del grafito/grafeno en los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin. Simetría de estos fonones en las direcciones $\Gamma-M$ y $\Gamma-K$.

	LO		iTO		oTO		LA		iTA		oTA	
	ω_v	sim	ω_v	sim	ω_v	sim	ω_v	sim	ω_v	sim	ω_v	sim
Γ	1576	E_{2g}	1576	E_{2g}	880	B_{2g}	0	A_{2u}	0	E_{1u}	0	E_{1u}
M	1326	A_{1g}	1392	B_{2u}	635	B_{1u}	1302	B_{3u}	626	B_{1g}	488	B_{2g}
K	1162	E'	1293	A'_1	543	E''	1159	E'	1006	A'_2	538	E''
ΓM		A_1		B_1		B_2		A_1		B_1		B_2
ΓK		B_1		A_1		A_2		A_1		B_1		B_2

2.3. ESPECTRO RAMAN DEL GRAFITO

Como comentábamos, en el espectro Raman del grafito los fenómenos RS y RRS están presentes. Atendiendo a las curvas de dispersión de fonones, mostradas anteriormente y recogidas de nuevo en la Figura 2.8a, el grafito presenta dos modos ópticos^{*} en el punto Γ a frecuencias 868 y 1582 cm^{-1} , indicados en rojo en dicha figura. El primero de ellos, al que hemos llamado oTO, no es activo en Raman[^], puesto que no cumple las reglas de selección, y el segundo corresponde a la banda denominada G. Esta última es la banda de mayor intensidad en el espectro Raman del HOPG, mostrado en la Figura 2.8b, y fue la primera en ser observada en un monocristal de grafito hexagonal [14].

Por otro lado, en la región espectral de segundo orden del espectro Raman del HOPG se observan claramente bandas cuya intensidad debería ser despreciable en RS; estas bandas aparecen en torno a 2722[♦] y 3247 cm^{-1} y tienen su origen en el ya mencionado fenómeno de la RRS. La banda centrada en torno a 2722 cm^{-1} en un primer momento se llamó banda G', puesto que era la segunda contribución más notable del espectro. Actualmente se sabe que esta banda y la banda centrada a 3247 cm^{-1} son los sobretonos de las bandas denominadas D y D', respectivamente; es por ello que, de aquí en adelante, nos referiremos a ellas como bandas 2D y 2D'. Pese a que las cuatro bandas mencionadas tienen su origen en el fenómeno de la RRS, las bandas D (1350 cm^{-1}) y D' (1622 cm^{-1}) no siempre son activas en Raman, como se comprueba en la Figura 2.8b, puesto que es necesaria la existencia de defectos en la estructura del grafito para que sean observables. Este hecho constituye un punto clave de esta Tesis Doctoral y, dada su importancia, conviene hacer un breve repaso de los estudios más relevantes que han conducido a la comprensión del controvertido origen de la banda D y de todas las relacionadas con ella.

La primera vez que la banda D fue observada en muestras de grafito,[14] se dedujo que su intensidad dependía del tamaño de los microcristales de grafito. Varios años después se generalizó la idea de que la intensidad de esta banda dependía de la existencia de cualquier tipo de desorden o defecto.[15] Por otro lado, al medir el espectro Raman del grafito con diferentes energías de excitación se observó una dependencia lineal entre las frecuencias Raman de la banda D y dicha energía de excitación; lo mismo ocurría para la denominada banda 2D,[15-18] la cual presentaba una dispersión del doble que la de la banda D. Entonces, parecía obvio que ambas bandas debían estar asociadas al mismo fenómeno aunque, paradójicamente, la banda 2D sí fuera observada en espectros de grafito

^{*} Se considera únicamente la región espectral de interés en esta Tesis Doctoral, de 1000 a 3500 cm^{-1} , aproximadamente.

[^] Como veremos en el Capítulo 5, en el caso del grafito romboédrico, presente en el grafito natural y en el HOPG en un pequeño porcentaje, esta vibración sí es activa en Raman.

[♦] La forma de esta banda es compleja, con más de una contribución, y, como veremos más adelante, depende notablemente del número de capas de grafeno

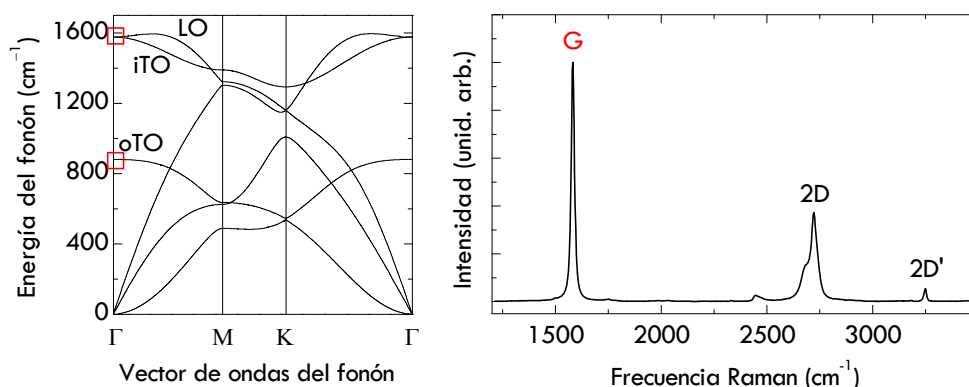


Figura 2.8. (a) Curvas de dispersión de fonones simplificadas del grafito bidimensional. (b) Espectro Raman del HOPG registrado en nuestro laboratorio con $\lambda^* = 532.0$ nm. La notación de bandas empleada en el espectro está detallada a lo largo del texto.

sin defectos. Todos estos experimentos resultaron clave a la hora de entender el fenómeno físico que da lugar a esta banda. Tras diversas interpretaciones el modelo que finalmente parece aceptado es el denominado dispersión Raman doble resonante (DRRS), inicialmente sugerido por Matthews y col.[17] y desarrollado posteriormente por Reich y Thomsen.[13]

Dicho modelo de la DRRS propone lo siguiente: al hacer incidir un haz de radiación electromagnética sobre el grafito las condiciones de resonancia se satisfacen en puntos cercanos a K (recuérdese la Figura 2.4b); por tanto, un electrón interactúa con el fotón incidente y llega a un estado excitado real. El electrón excitado puede ser dispersado por cualquier fonón; sin embargo, la mayor probabilidad de interacción tiene lugar cuando el fonón dispersa al electrón de un estado real a otro estado también real, dando lugar a la segunda resonancia, tal y como se muestra en la Figura 2.9.

En el caso del grafito existen dos posibilidades para esta segunda resonancia, dependiendo de la zona de Brillouin a la que el fonón disperse al electrón. La primera posibilidad es que la segunda resonancia tenga lugar entre un punto K y su simétrico K', lo que se denomina resonancia entre-valles y para lo que se requiere un fonón con un gran vector de onda (próximo a K); este proceso es el que da origen a la banda D. La segunda posibilidad es que la segunda resonancia tenga lugar dentro de un mismo punto K, lo que se denomina resonancia intra-valle y para lo que se requiere un fonón con un vector de onda pequeño (próximo a Γ); proceso que daría origen a la banda D'. Una vez que ha tenido lugar el fenómeno de doble resonancia existen dos posibilidades; la primera de ellas es que el electrón regrese sin intercambio de energía en una interacción elástica mediada por algún tipo de desorden en la estructura del grafito, lo que daría origen a las citadas bandas D y D'; la segunda posibilidad es que el electrón regrese dispersando un segundo fonón, para lo que no es necesaria la existencia de defectos, dando lugar a la aparición de las bandas 2D y 2D'. En la Figura 2.9 se

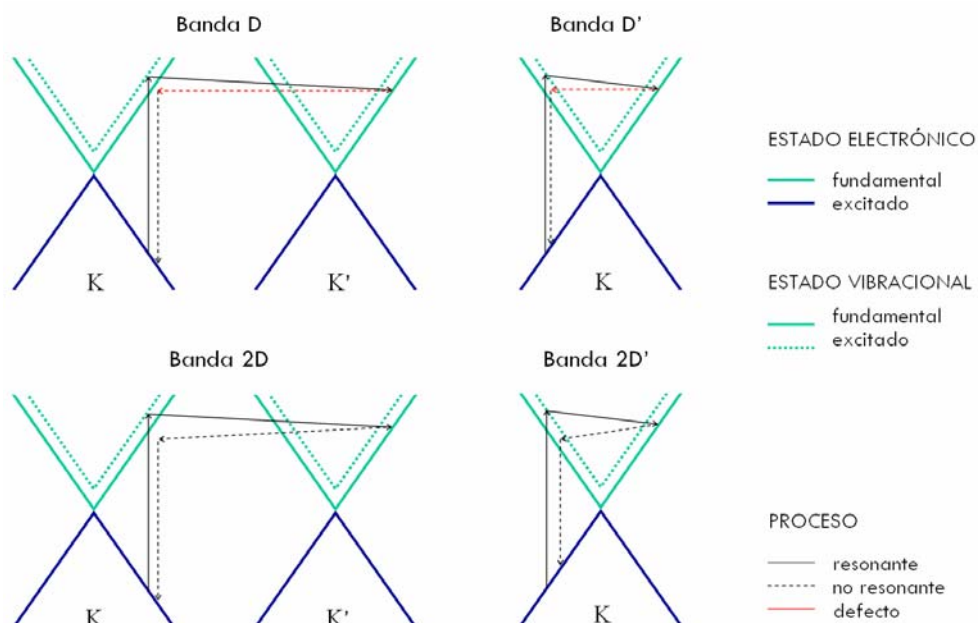


Figura 2.9. Mecanismos de DRRS que dan origen a las bandas D, D', 2D y 2D'.

muestran los cuatro casos mencionados; pero cabe resaltar que cualquiera de las cuatro dispersiones involucradas en la vibración puede ser resonante, siempre que éstas sean dos. Todas estas posibilidades hacen que la anchura de estas bandas sea mayor que la de aquellas originadas por RS.

El fenómeno DRRS explicaría la dispersión observada en la banda D, según la cual la frecuencia Raman de la banda D aumenta con la energía incidente con una pendiente próxima a $50 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ (véanse los resultados de varios autores mostrados en la Figura 2.10c). Dependiendo de la energía de la radiación incidente, la excitación electrónica tiene lugar a diferentes valores de k ; en concreto, nos alejamos del punto K (en ambas direcciones) a medida que aumenta la energía de excitación, tal y como se muestra en la Figura 2.10b. Y, como podemos observar en la Figura 2.10a, la frecuencia del fonón dispersado también aumenta a medida que nos alejamos del punto K.

Como se observa en la Figura 2.10c, la dispersión de la banda D es muy pronunciada debido a la elevada pendiente de la rama fonónica LO en las proximidades del punto K. Este peculiar comportamiento de la rama LO parece proceder de una interacción electrón-fonón particularmente intensa que se conoce como anomalía de Kohn.[19] Dicha anomalía también se manifiesta en la aparición de un máximo en la misma rama LO cerca del punto Γ , lo que a su vez explicaría la dispersión, algo menor, observada en las bandas D' y 2D'.

A modo de resumen, en la Figura 2.11 se muestra un espectro de una muestra de grafito sometido a grandes deformaciones de estrés. Además de las bandas más intensas, ya descritas, del espectro Raman del HOPG, en violeta, podemos ver las

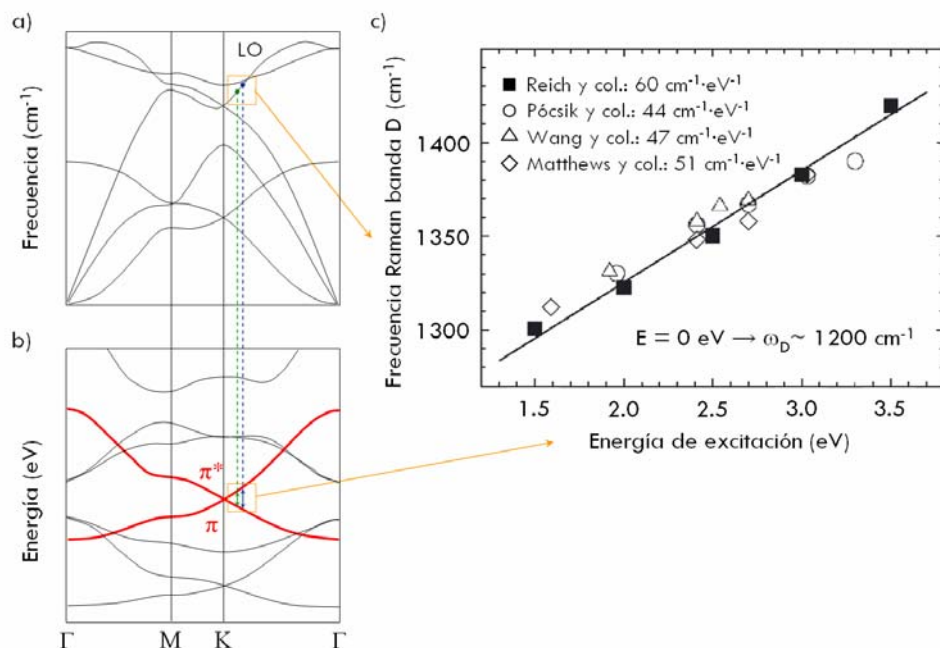


Figura 2.10. (a) Curvas de dispersión de fonones simplificadas del grafito bidimensional. (b) Estructura de bandas electrónica de la lámina de grafito. (c) Frecuencia Raman de la banda D en función de la energía de excitación, tomada de la referencia [13].

bandas asociadas a defectos, D y D', en verde, así como algunas de las bandas de combinación y sobretonos, tanto del HOPG como del grafito con defectos, en rojo, que se analizarán en detalle en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.

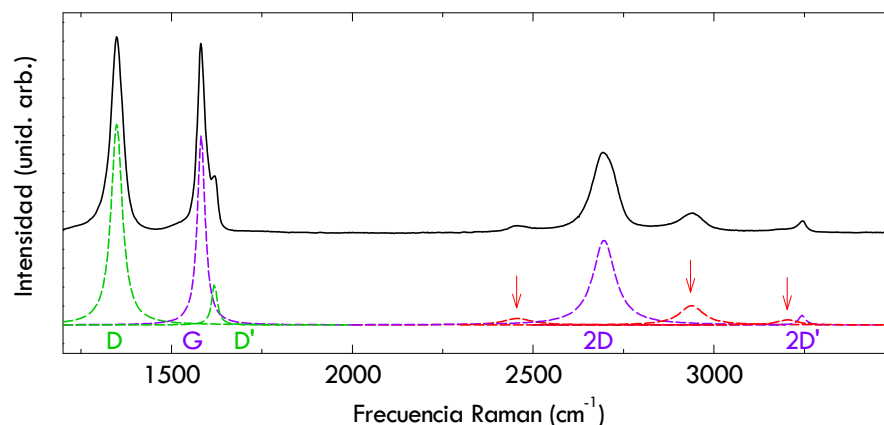


Figura 2.11. Espectro Raman del grafito sometido a grandes deformaciones de estrés medido con $\lambda^* = 532.0 \text{ nm}$. En la parte inferior se muestran las diferentes contribuciones Lorentzianas en las que se puede descomponer dicho espectro.

Las contribuciones más notables del espectro, cuyo origen parece finalmente aceptado, se resumen en la Tabla 2.2, la cual se completará, como veremos, a lo largo de este trabajo. Estas contribuciones pueden aparecer tanto en muestras de grafito sometidas a cualquier tipo de deformación como en sistemas derivados del grafito y sufren variaciones de frecuencia e intensidad relativa dependiendo de un gran número de parámetros que analizamos en detalle en la Sección 2.4.

Tabla 2.2. Resumen de las contribuciones Raman del grafito, medidas con $\lambda^* = 532.0$ nm, cuyo origen parece finalmente aceptado.

Banda	Frecuencia Raman (cm^{-1})	Fonón	Defectos
D	1350.2	1 LO $K' q = 2k$	✓
G	1580.3	1 LO/ Γ TO $\Gamma q = 0$	✗
D'	1622.2	1 LO $\Gamma q = 2k$	✓
2D	2722.2	2 LO $K' q = 2k$	✗
2D'	3246.7	2 LO $\Gamma q = 2k$	✗

2.4. MODIFICACIONES EN EL ESPECTRO RAMAN DEL GRAFITO

Como acabamos de comentar el espectro Raman del grafito puede sufrir variaciones como consecuencia de cambios en su estructura, tales como el número de capas de grafeno, la curvatura, el tamaño cristalino o la aparición de defectos; a continuación analizamos cada uno de estos efectos por separado.

Efecto del número de capas de grafeno

El primer espectro Raman del grafeno fue medido por Ferrari y col.[20] dos años después de haber sido aislado por primera vez, mediante el método de exfoliación mecánica a partir de HOPG, y transferido a un sustrato de silicio.[21] Éste se muestra en la Figura 2.12 comparado con el espectro Raman del grafito. La diferencia más notable entre ambos espectros, que además es el rasgo que se sigue al buscar monocapas en sustratos que contienen desde grafito hasta varias capas de grafeno, es la relación de intensidades entre las bandas G y 2D.

En el espectro del grafeno, a diferencia de los mostrados anteriormente, la intensidad de la banda 2D es aproximadamente cuatro veces la de la banda G. Lo que ocurre en este caso es que, al tener una muestra de tamaño mucho menor, la banda G, cuyo origen es el fenómeno RS convencional, disminuye notablemente en intensidad, como es de esperar; mientras que, la banda 2D, al provenir de un fenómeno RRS, presenta una intensidad apreciable, incluso en muestras pequeñas.

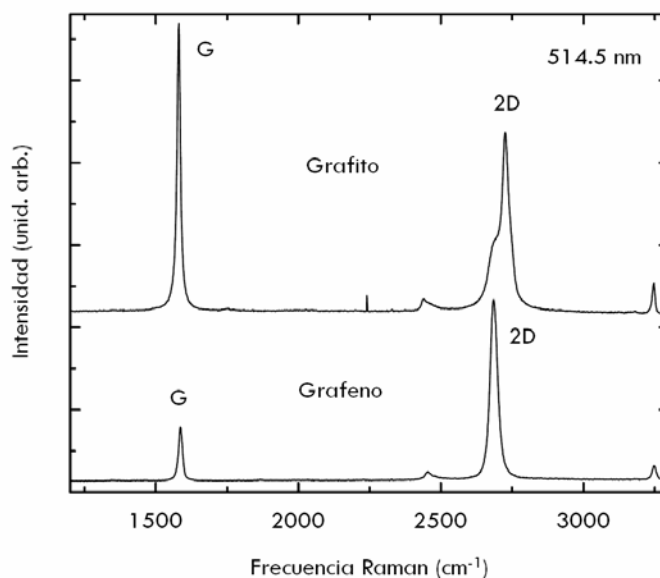


Figura 2.12. Comparación entre el espectro Raman del grafito* y el del grafeno, tomados de la referencia [20]. Ambos espectros fueron medidos con $\lambda^* = 514.5$ nm. y escalados en intensidad respecto a la banda 2D.

La otra gran diferencia entre ambos espectros es el perfil de la banda 2D. Como vemos en los espectros de la Figura 2.12, la banda 2D del grafeno presenta una única contribución; por el contrario, la banda 2D del grafito presenta un perfil asimétrico, lo que indica la presencia de al menos dos contribuciones. Este hecho se ha estudiado en muestras con diferente número de capas [20,22] y tiene su explicación en la evolución de la estructura electrónica del grafeno a medida que se van añadiendo capas de grafeno.[23]

En la Figura 2.13a se muestra una fotografía de multicapas de grafeno sobre un sustrato de óxido de silicio (300 nm)/silicio, tomada en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de la Universidad de Lyon, en la que se pueden apreciar zonas de diferente color, siendo las más transparentes las de menor número de capas, como se ha comprobado mediante espectroscopía Raman. En la Figura 2.13b se recogen espectros Raman de grafeno con diferente número de capas, tomados de la referencia [22], que han sido medidos con la misma longitud de onda de excitación que la empleada a lo largo de este trabajo (532.0 nm). Debe advertirse que tanto las frecuencias como las intensidades relativas de estas bandas están sujetas a los mismos efectos dispersivos comentados en la

* Alrededor de 2250 cm^{-1} aparece, en determinadas medidas, la señal correspondiente al nitrógeno del aire adsorbido sobre la muestra, así como la banda del oxígeno, aunque menos prominente, en el entorno de 1560 cm^{-1} . Esto se ha observado en un gran número de los espectros registrados a lo largo de esta Tesis Doctoral.

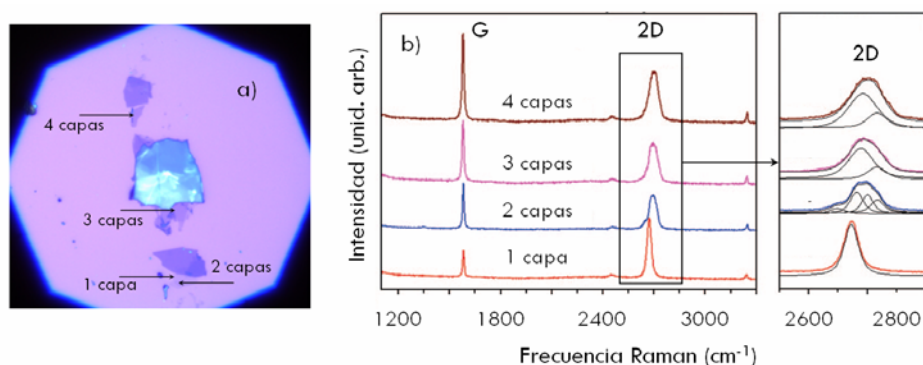


Figura 2.13 (a) Fotografía (x100) de una muestra de multicapas de grafeno sobre un sustrato de óxido de silicio (300nm)/silicio, tomada en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de la Universidad de Lyon. (b) Espectros Raman de muestras de grafeno de entre una y cuatro capas sobre el mismo sustrato, tomados de la referencia [22].

Sección 2.3; además, el efecto del sustrato utilizado para visualizar el grafeno puede inducir variaciones relativas en estas mismas magnitudes respecto de lo que se ha venido a llamar muestras de grafeno suspendido, es decir, sin sustrato.

Como vemos, a partir del espectro Raman se puede conocer el número de capas de la muestra atendiendo a la forma de la banda 2D, siempre que se trate de muestras de grafeno de entre una y cinco capas, puesto que a partir de ese número de capas el perfil de la banda 2D es muy similar al del grafito (en el que se pueden distinguir principalmente dos contribuciones). En esta Figura 2.13b también se observa como a medida que el número de capas de grafeno aumenta la intensidad de la banda G crece respecto a la de la 2D, puesto que vamos teniendo muestras de mayor tamaño, lo que conlleva un aumento de intensidad de las bandas cuyo origen es el fenómeno RS convencional.

Por último, otro cambio en el espectro Raman que tiene lugar a medida que aumentamos el número de capas de grafeno es una disminución del valor de la frecuencia Raman de la banda G.[24] En la Figura 2.14 se representa la frecuencia de dicha banda G en función del inverso del número de capas, partiendo del grafito (1581.6 cm^{-1}) hasta llegar al grafeno (1587.1 cm^{-1}). Este fenómeno es un reflejo de las interacciones electrónicas que tienen lugar al añadir a una muestra de grafeno una segunda y tercera capa, como ya se ha observado en muestras de grafito intercaladas con otro tipo de compuestos.[25]

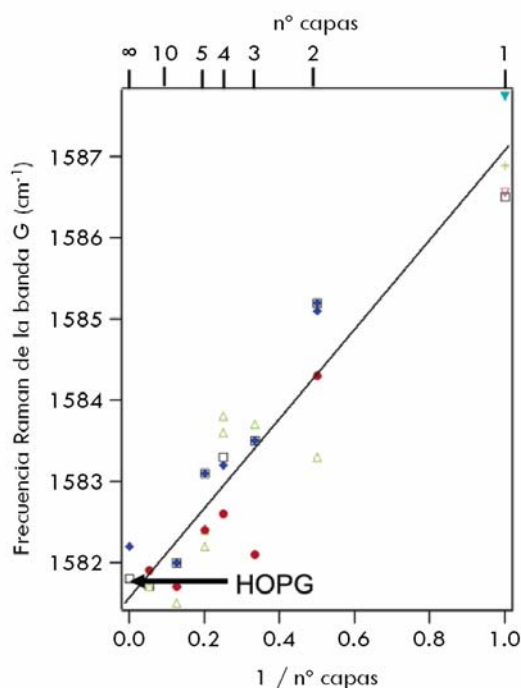


Figura 2.14. Frecuencia Raman de la banda G en función del número de capas de grafeno, tomado de la referencia [24]. Los símbolos indican ocho diferentes experimentos llevados a cabo en idénticas condiciones.

Efecto de la curvatura

Otros cambios que se reflejan en el espectro Raman del grafeno son los producidos al someter a éste a determinadas deformaciones. Uno de los efectos más ampliamente estudiado es el de la curvatura,[26] pues tiene implicaciones directas, no sólo en las propiedades elásticas del grafeno, sino también en la interpretación de los espectros Raman de los CNT.[27,28]

En los experimentos de la referencia [26] la lámina de grafeno es soportada por un polímero de dimensiones mucho mayores, como se muestra en la Figura 2.15a; de manera que, al doblar este soporte la curvatura es transmitida a la capa de grafeno de manera homogénea. Al curvar la capa de grafeno el sistema pierde su simetría y por tanto se rompe la degeneración de las curvas de dispersión de fonones en el punto Γ (véase la Figura 2.6); esto hace que la banda G se desdoble en dos contribuciones correspondientes a cada una de las ramas fonónicas, $i\Gamma O$ y LO , como vemos en la Figura 2.15b. Como consecuencia de esta curvatura, los enlaces C–C se elongan, provocando tensiones que hacen que la frecuencia Raman de estos dos fonones disminuya, como puede observarse en la Figura 2.15c, donde se representa dicha frecuencia en función de la deformación generada al doblar la capa de grafeno.

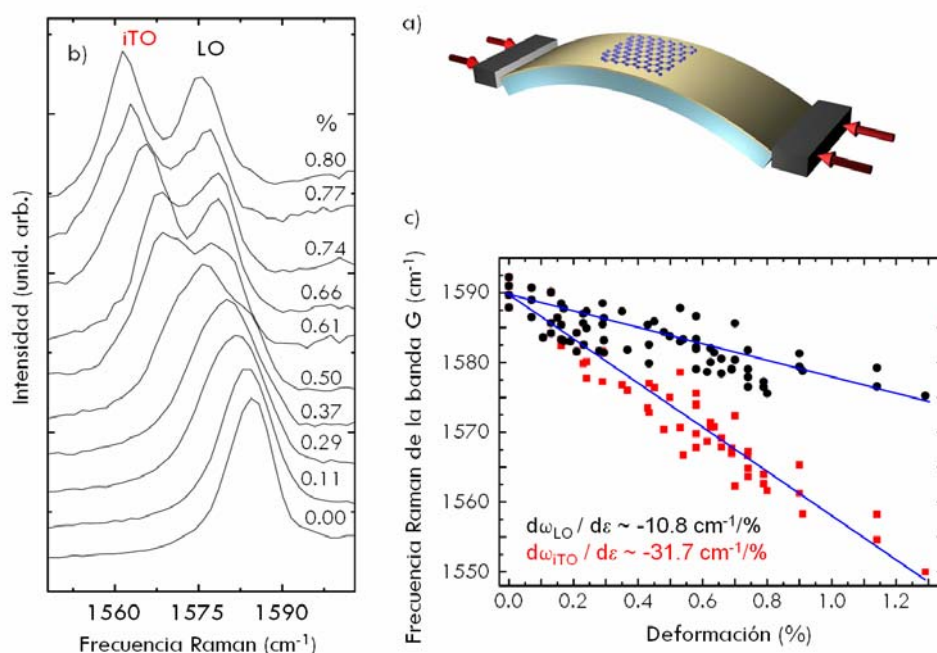


Figura 2.15. (a) Esquema del dispositivo experimental de la referencia [26] consistente en una capa de grafeno soportada por un polímero, de determinadas dimensiones, que puede ser doblado de manera controlada. (b) Espectros Raman del grafeno para diferentes valores de deformación. (c) Frecuencia Raman de las bandas iTO y LO en función de la deformación.

Este fenómeno, llevado a su caso extremo, lo encontramos en los CNT, cuyo origen puede asimilarse a una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Dependiendo de las direcciones a lo largo de las cuales se lleve a cabo este enrollamiento, los CNT presentan diferente simetría y carácter metálico (semiconductor o metálico).

En los CNT los enlaces C–C también están soportando una cierta tensión en la dirección perpendicular al eje del CNT. Como vemos en la Figura 2.16a, donde se muestran espectros Raman de CNT semiconductores, tomados de la referencia [27], la banda G se encuentra desdoblada en sus contribuciones iTO y LO, que se corresponden con los movimientos de los átomos de la capa de grafeno indicados en la Figura 2.16b. Se observa, como era de esperar, que a medida que el diámetro del tubo disminuye la diferencia de frecuencia entre ambas contribuciones aumenta, como consecuencia de un aumento de tensión. Cualitativamente, este comportamiento es independiente del carácter metálico o no metálico de los CNT, como revelan los resultados de la referencia [28], mostrados en la Figura 2.16c. No obstante, existe una diferencia entre el comportamiento del grafeno curvado y el de los CNT; en el caso de estos últimos, la frecuencia del fonón LO permanece constante a medida que aumenta la tensión, como consecuencia de una disminución del diámetro del tubo.

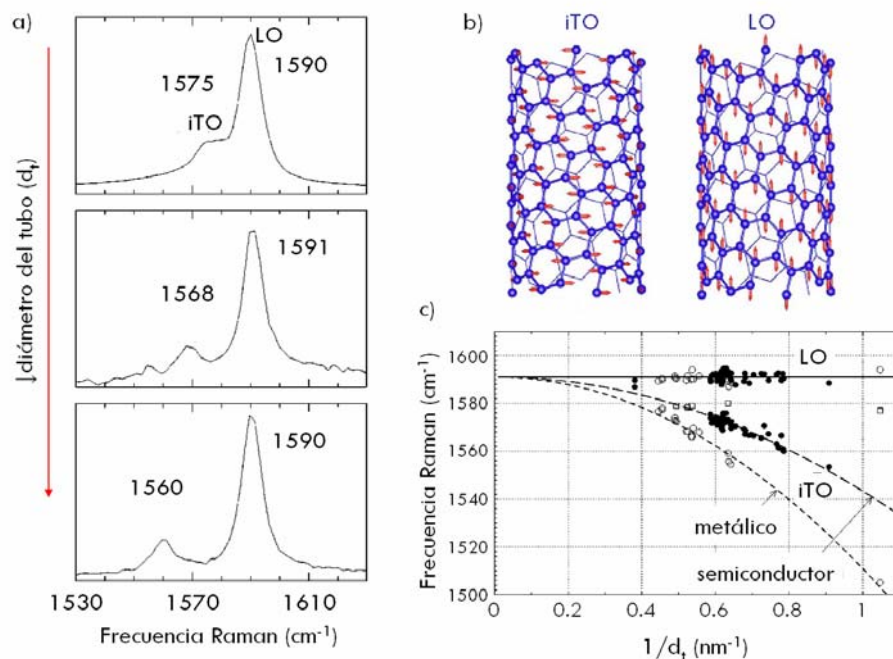


Figura 2.16. (a) Espectros Raman de CNT semiconductores de diferentes diámetros, tomados de la referencia [27]. (b) Dibujo de los movimientos atómicos que dan lugar a los fonones iTO y LO. (c) Frecuencia Raman de los fonones iTO y LO en función del inverso del diámetro del tubo, para CNT con carácter metálico o semiconductor, tomados de la referencia [28].

Hay que indicar que en muestras de CNT de pared múltiple estas dos contribuciones se han asignado, en ocasiones, a la banda G de cada uno de los dos tubos.[29] Esta interpretación es claramente errónea y únicamente ha sido rechazada tras disponer de muestras de grafeno.

Efecto del tamaño cristalino

La relación existente entre la intensidad de la banda D y el tamaño cristalino en el plano basal (L_a) fue descubierta hace bastante tiempo en muestras de grafito. De hecho, los primeros autores en medir el espectro Raman del grafito [14] llevaron a cabo medidas complementarias de difracción de rayos X (XRD) para estudiar, por primera vez, la dependencia entre el valor de L_a y la relación de alturas de las bandas D y G. Posteriormente, han aparecido en la literatura numerosos trabajos que analizan este efecto, dirigidos a esclarecer el origen de la banda D.[30,31] Uno de ellos, en el año 2006, obtiene, con ayuda de otras técnicas, como microscopía de efecto tunel (STM) y XRD, la expresión que relaciona la intensidad

de las bandas D* y G con L_a y con la energía de excitación (E^*):[32]

$$L_a = \frac{560}{E^{*4}} \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad \text{Ecuación 2-7}$$

Junto con este aumento de la intensidad de la banda D a medida que el valor del L_a disminuye, se observa otro cambio en el espectro Raman del grafito, un aumento en la frecuencia Raman de la banda G.[33] En la Figura 2.17 se muestra el efecto de la disminución del L_a sobre ambas magnitudes del espectro Raman, la relación de intensidades (A_D/A_G) y la frecuencia Raman de la banda G. Un tipo de material derivado del grafito donde se ponen de manifiesto estos fenómenos son los llamados “nanowalls”, recientemente sintetizados,[34] que consisten en dominios grafiticos de tamaño nanométrico dentro de la lámina de grafeno. Al ser de tan pequeño tamaño y, por tanto, mucho menores que la superficie que se excita con la radiación incidente del láser (como veremos en Sección 2.5), sus espectros Raman presentan una banda D de gran intensidad.

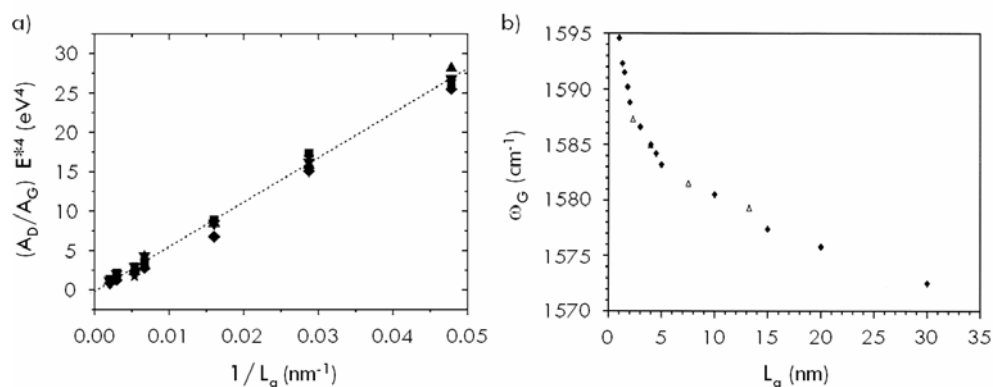


Figura 2.17. Efecto del tamaño cristalino en el plano basal (L_a) sobre (a) la relación de intensidades (A_D/A_G) y (b) la frecuencia Raman de la banda G, datos tomados de las referencias [32] y [33], respectivamente. Estos últimos serán recalibrados más adelante para hacer coincidentes las frecuencias de referencia de la banda G del HOPG, esto es, 1580 cm^{-1} .

Efecto de la aparición de defectos

Varios años después de observar la relación entre la intensidad de la banda D y el L_a se generalizó la idea de que la intensidad de esta banda, así como la de la banda D', depende de la aparición de cualquier tipo de desorden en el grafito.

Por ejemplo, se ha observado experimentalmente que el espectro medido en los bordes de una muestra de grafeno presenta bandas adicionales cuya presencia se asocia a la existencia de defectos.[35,36] Este fenómeno ha hecho posible el

* Para la banda D' también se ha obtenido una expresión análoga.

estudio de muestras de grafeno monitorizando la relación de intensidad de las bandas D y G a lo largo de la superficie de la muestra, obteniendo imágenes Raman (más conocidas en su terminología inglesa, *Raman mapping*) con información análoga a la obtenida mediante microscopías de alta resolución, como se demuestra en la Figura 2.18, en la que comparamos una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) y una imagen Raman de la misma muestra de grafeno. De hecho, en la actualidad, se considera que una imagen Raman en un sistema de carbono sp^2 puede sustituir a una imagen óptica y está perfectamente contrastado en la literatura reciente.[37,38] Como veremos en el Capítulo 5, este nuevo método de caracterización superficial nos ha ayudado a confirmar uno de los resultados más concluyentes de este trabajo: la acumulación de estrés en las muestras de grafito durante la compresión y posterior generación de defectos en las muestras recuperadas a condiciones ambiente.

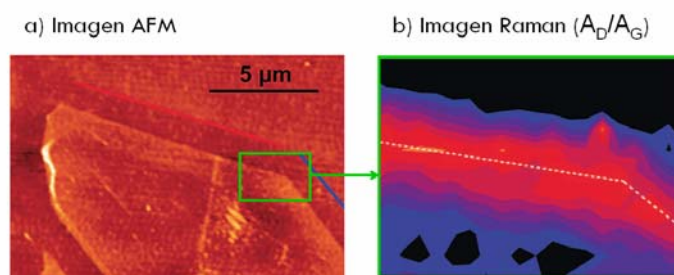


Figura 2.18. Imágenes de (a) microscopía AFM y (b) Raman en el borde de una muestra de varias capas de grafeno, tomadas de la referencia [36].

2.5. EQUIPOS DE ESPECTROSCOPÍA RAMAN

A continuación vamos a describir los componentes presentes en un equipo de espectroscopía genérico. En el esquema de la Figura 2.19 se muestran cada una de las partes integrantes de estos equipos que se detallan a continuación.*

La fuente de excitación empleada en espectroscopía Raman suele ser una fuente de radiación láser; los láseres más empleados son de dos tipos dependiendo de que el medio activo sea de estado sólido (normalmente cristales dopados) o de gases (iones de argón y helio-neón, entre otros) y cada uno de ellos permite trabajar a diferentes energías de excitación.

La muestra puede encontrarse en cualquier estado de agregación y estar contenida en diferentes dispositivos que permitirán, si es necesario, llevar a cabo la modificación de las condiciones de medida (por ejemplo, la temperatura o la presión). Estos dispositivos suelen requerir un protocolo de medida específico. En la

* En este trabajo sólo se describirán sistemas Raman dispersivos ya que no se han utilizado técnicas Raman con Transformada de Fourier.

mayor parte de los experimentos de este trabajo la muestra estará contenida en una celda de alta presión como la que se detallará en el Capítulo 3. Las especificaciones de cada uno de los equipos empleados para poder medir dentro de estos dispositivos se describen a lo largo de esta sección.

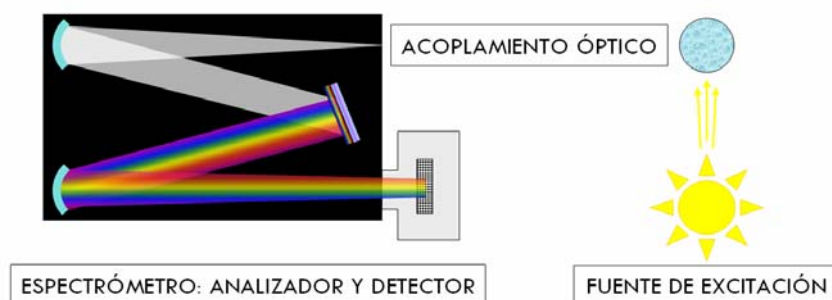


Figura 2.19. Componentes básicos de un equipo de espectroscopía genérico: fuente de excitación (que incide sobre la muestra), óptica de acoplamiento y espectrómetro (compuesto por dos espejos, una red de difracción y un detector).

La óptica de acoplamiento consiste en un conjunto de lentes, espejos y otros elementos opto-mecánicos que conducen, en primer lugar, la radiación láser a la muestra y, a continuación, la luz dispersada por la muestra hasta el analizador; toda esta óptica hace que la intensidad de la luz dispersada que llega al analizador sea la máxima posible, pues recordemos que la señal Raman es extremadamente débil.

Un espectrómetro está compuesto por un analizador y un detector, que en el caso concreto de los equipos Raman compactos actuales, de los que hablaremos al detallar algunos de los equipos empleados en esta Tesis Doctoral, recibe el nombre de espectrógrafo. El analizador de la señal es un monocromador cuya función es descomponer el haz de luz dispersado por la muestra en las frecuencias que lo constituyen. A una determinada distancia de la rendija de entrada se encuentra un espejo que colima la señal y la envía a un prisma o red de difracción capaz de descomponerla y hacerla incidir en un segundo espejo encargado de enfocarla y mandarla al sistema de detección. La configuración de un monocromador de paso simple se muestra en la Figura 2.19 y recibe el nombre de configuración Cerny-Turner. En los monocromadores de paso doble y triple, simplemente, se reproduce el esquema mostrado dos y tres veces, respectivamente. La luminosidad de un monocromador viene determinada por su número “ f ”, que da la relación entre la distancia focal al espejo colimador y las dimensiones de la red de difracción. Este número “ f ” es de vital importancia a la hora de seleccionar la óptica de acoplamiento pues, como dijimos, se debe maximizar la intensidad de la señal que llega a la red de difracción. De las características de un monocromador, principalmente dos influyen en su poder de resolución: el poder de dispersión de la red de difracción y la distancia entre la red y el segundo espejo.

Un elemento óptico muy importante en los equipos de espectroscopía Raman son los filtros de corte Rayleigh; su desarrollo en las dos últimas décadas y, por tanto, su uso generalizado suponen uno de los más importantes avances experimentados por estas técnicas espectroscópicas. Estos filtros de corte, de tipo Notch o Edge, se colocan a la entrada al monocromador e impiden el paso de determinadas frecuencias por interferencia destructiva. Este filtro reduce en cuatro o cinco órdenes de magnitud la intensidad de la radiación correspondiente a la luz del láser, la línea Rayleigh. Este hecho es fundamental, ya que su gran intensidad impediría observar las líneas Raman (de una intensidad notablemente menor) más cercanas a ella. En el caso de un filtro de tipo Notch sólo las frecuencias más cercanas a la del láser, incluida ésta, son eliminadas; mientras que, en un filtro de tipo Edge se eliminan además todas las frecuencias inferiores a la del láser. Por este motivo un filtro Edge no puede ser utilizado si se quiere determinar el espectro RS anti-Stokes. El uso de este tipo de filtro sólo es imprescindible en monocromadores de paso simple, puesto que en los de paso doble y triple la señal de la radiación incidente del láser es eliminada mecánicamente a través del primer paso del monocromador (lo que se denomina Raman sustractivo).

En las primeras medidas que se realizaron en los años 30 y 40 del siglo XX, para la detección de las señales Raman se utilizaron placas fotográficas, empleando por ello un elevado tiempo de exposición. Pero a partir de la década de los 50 se desarrollaron nuevas fuentes de detección, los tubos fotomultiplicadores (PMT), que convierten los fotones incidentes en una señal eléctrica. En los años 80 se introdujeron las redes de diodos, que permitían sustituir la rendija de salida por una apertura adecuada al tamaño de la red, y así nació el concepto de espectrógrafo. Sin embargo, en la actualidad, el uso de estos sistemas de detección ha sido desplazado por los dispositivos de acoplamiento de carga (CCD, nombre que proviene de las siglas *charge-coupled device*, en terminología inglesa). Entre otras ventajas, estos dispositivos CCD permiten llevar a cabo experimentos de imagen Raman cuando se emplean conjuntamente con una plataforma micrométrica para soportar la muestra y un microscopio óptico de alta resolución. No obstante, los PMT todavía hoy se emplean en la detección de señales poco intensas, pues se trata de un dispositivo detector mucho más sensible. Todos los equipos utilizados en este trabajo utilizan una CCD como detector.

Un dispositivo CCD consiste en una red bidimensional de elementos fotosensibles (láminas de silicio epitaxial dopado sobre un sustrato de óxido de silicio) denominados píxeles y capaces de almacenar temporalmente una pequeña carga. Periódicamente se lee el contenido de cada píxel, haciendo que los electrones se desplacen físicamente desde la posición donde se originaron (en la superficie del chip) hacia el amplificador de la señal, con lo que se genera una corriente eléctrica; de manera que, el valor de dicha corriente dependerá del número de fotones que han incidido sobre cada píxel. Por tanto la resolución de los espectros registrados depende, además de las características del monocromador, del número y tamaño de píxeles en el dispositivo CCD; a mayor número de píxeles mayor resolución. Otra característica importante de una CCD, que nos indica la

sensibilidad de la misma, es su eficiencia cuántica (fracción de fotones incidentes que son convertidos en corriente eléctrica). La eficiencia cuántica depende, en primer lugar, del tipo de iluminación, poseyendo las CCD con iluminación trasera una eficiencia cuántica mucho más elevada que las que trabajan con iluminación frontal. En segundo lugar, esta eficiencia también depende de la longitud de onda de la radiación detectada; ya que si, por ejemplo, la eficiencia fuera de un 50 % a 500 nm y de un 90 % a 600 nm las señales registradas en ese intervalo de longitud de onda tendrían diferente intensidad aún teniendo su origen en un mismo fenómeno; por lo que, las intensidades relativas de las señales detectadas deben corregirse teniendo en cuenta la respuesta del detector. Afortunadamente, en el intervalo pertinente a nuestras medidas (480-750 nm), todos los detectores utilizados en este trabajo presentan una eficiencia cuántica bastante uniforme, por lo que no ha sido necesario llevar a cabo correcciones importantes a las intensidades relativas observadas. A continuación detallamos las características y especificaciones de los diferentes equipos de espectroscopía Raman utilizados en este trabajo.

Equipo de Microscopía Raman acoplado al monocromador HR 460

Este equipo, ubicado en la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, se muestra en la Figura 2.20 y en él se han llevado a cabo la mayoría de los experimentos de esta investigación. Disponemos de tres fuentes de excitación láser, todas ellas de la firma Spectra Physics, que operan a diferente longitud de onda. La empleada en la mayoría de los experimentos de esta Tesis es la radiación de un láser de estado sólido de 532.0 nm y 200 mW de potencia nominal máxima, pero contamos con un láser de argón ionizado de 488.0 nm y 25 mW y otro de helio-neón de 632.8 nm y 30 mW. A la salida de estos dos últimos láseres se requiere la utilización de filtros de línea con el fin de eliminar las longitudes de onda espurias que acompañan a la radiación principal y que podrían interferir con las señales Raman de la muestra.

La excitación se realiza a través de una lente de enfoque de 12.5 mm de diámetro y 25 mm de distancia focal.* La luz dispersada se recoge a un ángulo cercano a 180° respecto de la dirección de incidencia de la radiación láser (*pseudo-backscattering*), aunque en experimentos a alta presión, donde el haz incidente ha de atravesar el yunque, este ángulo varía ligeramente dependiendo del índice de refracción del material del yunque. Modificar dicho ángulo es posible gracias a que, a diferencia de los equipos Raman compactos, la lente de enfoque está separada de la óptica de acoplamiento y está montada sobre un dispositivo (véase la Figura 2.21) que permite su movimiento micrométrico en las tres direcciones del espacio. Otra ventaja de no tener la lente de enfoque acoplada al objetivo es que, independientemente de cómo se enfoque el láser sobre la muestra, la resolución

* En experimentos con celdas de yunque esta distancia focal se reduce ligeramente cuando el haz atraviesa el yunque por el efecto de condensación óptica de las gemas dado su elevado índice de refracción.

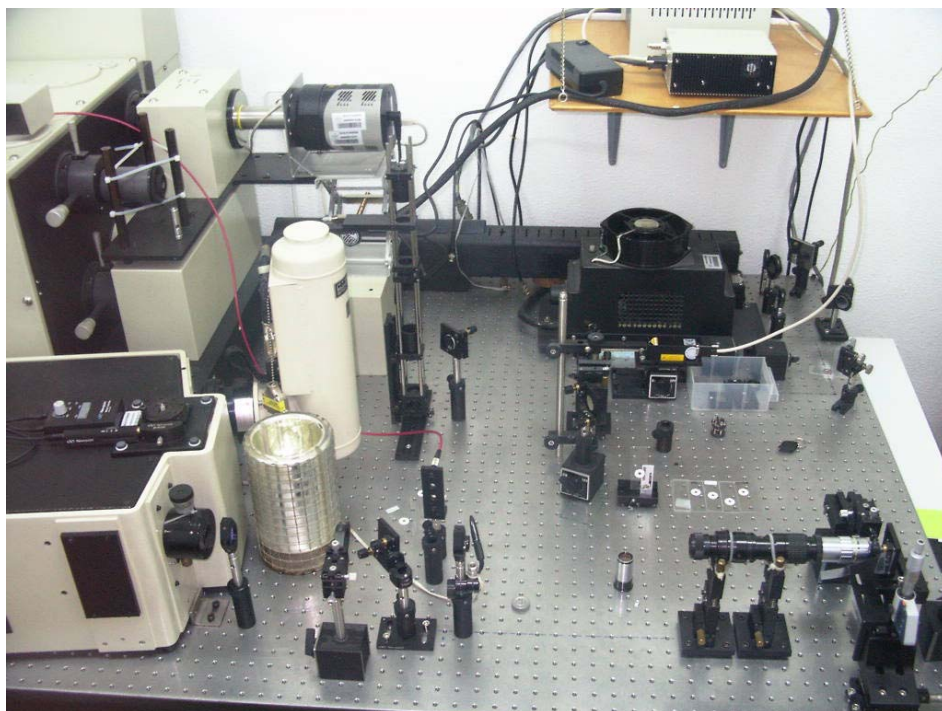


Figura 2.20. Fotografía del equipo de microscopía Raman acoplado al monocromador HR 460 situado en los laboratorios de la Universidad Complutense de Madrid.

espacial permanece constante. Ello permite, entre otras cosas, desenfocar el haz del láser en muestras sensibles a la descomposición por absorción luminosa y mantener la resolución óptica del conjunto de acoplamiento óptico. La muestra se coloca sobre una plataforma micrométrica (véase la Figura 2.21) que a su vez permite el movimiento en las tres direcciones del espacio. La precisión del movimiento en esta plataforma es de $1\ \mu\text{m}$ y tiene un dispositivo digital para conocer en cualquier momento el valor de las tres coordenadas.

La óptica de acoplamiento que se dispone a continuación, para enviar el máximo de la radiación dispersada por la muestra al espectrómetro, es la más sencilla posible; consta de objetivo, zoom, diafragma y lente acromática. El objetivo Mitutoyo 10x con óptica corregida al infinito tiene una distancia de trabajo de 33.5 mm, que permite tomar un ángulo sólido elevado sin necesidad de acercarse demasiado a la muestra; la resolución de este objetivo es de $3.5\ \mu\text{m}$ en profundidad y $1\ \mu\text{m}$ en el plano focal. Lleva acoplado un zoom 10x de la marca Navitar que tiene la posibilidad de incorporar un ocular de microscopio (se suele emplear un ocular 5x) para la observación directa de la muestra. En la fotografía de la Figura 2.21 se muestra, junto con la plataforma micrométrica donde se coloca la muestra, el objetivo y el zoom empleados. A continuación, la señal colimada atraviesa un diafragma que actúa como filtro espacial y permite seleccionar áreas de muestra todavía más pequeñas que las excitadas por la radiación láser. Más

adelante se sitúa la lente acromática (doblete acromático) que elimina la aberración cromática a la entrada del monocromador. Se trata de una lente de 175 mm de distancia focal y 25.2 mm de diámetro, de modo que la señal que entra al monocromador es la óptima para el tamaño de las redes de difracción empleadas. Disponemos de varios filtros de corte dependiendo del láser utilizado, filtros de tipo Notch para los láseres de gas y un filtro de tipo Edge para el láser de estado sólido.



Figura 2.21. Fotografía de la plataforma micrométrica donde se coloca la celda de presión. También se aprecian la lente de enfoque y el objetivo y zoom empleados.

El monocromador empleado es de paso simple, el modelo HR 460 de la marca Jobin Yvon, con un número $f = 7$ que coincide con el de la lente acromática a la entrada. Está provisto de una torreta móvil sobre la que hay montadas dos redes de difracción que permiten distinto grado de resolución. La red de menor resolución, la empleada en la mayoría de nuestros experimentos, contiene 600 líneas/mm; con esta red la dispersión espectral es aproximadamente 3.2 nm/mm para una excitación con 532.0 nm. Teniendo en cuenta las dimensiones de la CCD que se detallan abajo, en estas condiciones accedemos a una ventana espectral de unos 3000 cm^{-1} , aproximadamente, con una resolución de 3 cm^{-1} /píxel. La red de difracción de mayor resolución contiene 2400 líneas/mm, permite obtener una resolución de 0.7 cm^{-1} /píxel y acceder a una ventana espectral de unos 750 cm^{-1} . Con esta configuración es posible registrar tanto espectros Raman como de luminiscencia de alta resolución.

En este equipo se emplea el detector CCD3000 que consta de un chip EEV de 256 (en vertical) x 1024 (en horizontal) píxeles. Como acabamos de mencionar la resolución viene impuesta por el tamaño del píxel, que en este dispositivo es de $27 \times 27 \mu\text{m}^2$. El detector CCD lleva acoplado un vaso Dewar de un litro de capacidad donde se introduce el nitrógeno líquido para refrigerarlo; de esta forma el detector CCD se mantiene a una temperatura de unos 140 K y se consigue minimizar el ruido generado térmicamente. Una aplicación especialmente útil de este tipo de detectores es la optimización espacial de la señal recibida; esta optimización consiste en restringir el número de píxeles que se deben procesar por el sistema sólo a aquéllos que contienen información útil (es decir aquéllos que nos dan más señal), con la ventaja añadida de aumentar la velocidad de lectura y también la relación señal/ruido. La relación señal/ruido también se puede mejorar mediante el proceso denominado “binning”, proceso por el cual la lectura, en lugar de realizarse como datos de píxeles individuales, se registra como áreas de varios píxeles combinados. La mayoría de los espectros medidos en esta Tesis se han llevado a cabo haciendo binning en la dirección vertical, es decir, tomando un área del detector de unos 20-40 píxeles en vertical para cada uno de los 1024 píxeles de la dirección horizontal.

Mediante el programa de control denominado SPECTRAMAX™, basado en el software GRAMS/32™, se puede acceder a la selección de todos los parámetros necesarios para registrar los distintos espectros así como conocer la temperatura del detector. Además, este programa también procesa la información recibida por el detector y permite almacenar los espectros registrados. Por último, hay que señalar que, para aprovechar al máximo la resolución del espectrómetro, se ha realizado un calibrado tras el registro de cada espectro. Este calibrado consiste en tomar un espectro de emisión de una lámpara de neón en las mismas condiciones en las que fue tomado el espectro de la muestra. En el Capítulo 3 se explicarán los detalles de este proceso de calibración.

Equipo de espectroscopía Raman T64000

Se trata de un equipo de espectroscopía Raman compacto de la casa comercial Horiba Jobin Yvon. Una fotografía del mismo se muestra en la Figura 2.22a. Las medidas en este equipo se realizaron durante sendas estancias en la Universidad de Cantabria (Santander) y en el Instituto NanoTech de la Universidad de Texas (Dallas). Este equipo permite trabajar a diferentes longitudes de onda de excitación dependiendo de las fuentes láseres disponibles en los diferentes centros, de manera que se trabajó a una longitud de onda de 514.5 y 632.8 nm en Cantabria y Dallas, respectivamente. El equipo incorpora un monocromador de paso triple que da la opción de trabajar en modo Raman sustractivo accediendo a frecuencias muy cercanas al láser ($2\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$). La red de difracción contiene 1800 líneas/mm que, trabajando con el triple paso, da una dispersión espectral de aproximadamente 0.23 nm/mm. La muestra se dispone sobre una plataforma micrométrica motorizada que permite llevar a cabo imágenes Raman. El enfoque y la colección de la señal se realizan a través de un microscopio que lleva

incorporado un espejo/filtro dicróico, aunque este equipo tiene la posibilidad de desviar el haz a una ventana macroscópica. El control del equipo se realiza a través del programa LabSPEC™ que, además, permite trabajar en ambos modos, monocromador y espectrógrafo. Aparte de la versatilidad de este equipo, su principal ventaja es la posibilidad de hacer espectroscopía confocal, para minimizar la señal procedente de la radiación dispersada por regiones de la muestra que estén fuera de foco, tanto en el plano focal como en profundidad. En la Figura 2.22b se esquematiza el funcionamiento de un microscopio confocal genérico; se observa cómo la señal que se maximiza es aquella que coincide con el plano focal (haz rojo), al ser la única que atraviesa el diafragma que actúa como filtro espacial.

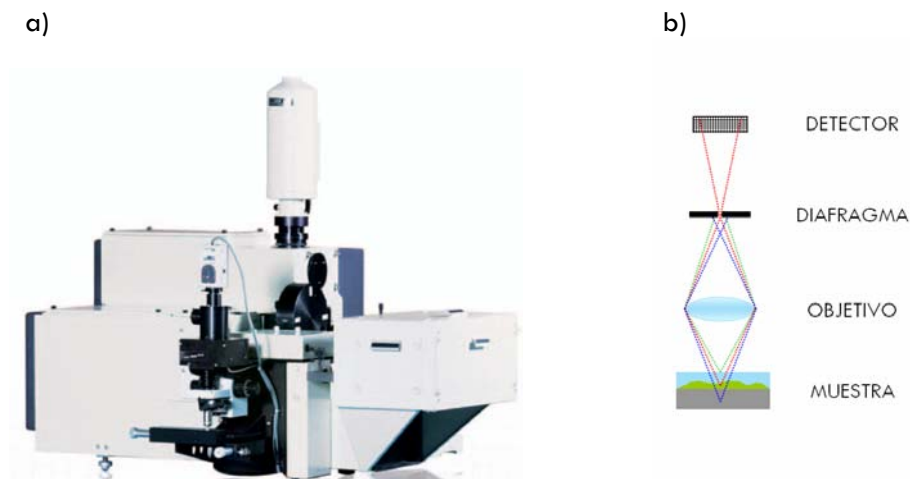


Figura 2.22. a) Fotografía del equipo de espectroscopía Raman T64000. b) Principio de funcionamiento de un microscopio Raman confocal. Las líneas representan las señales dispersadas por la muestra en foco (rojo) y fuera de foco (verde).

Microscopio Raman Confocal BWTEK

Este microscopio confocal de la firma BWTEK es el modelo Voyage™, BWS435-532, y se encuentra situado en nuestro laboratorio de la Universidad Complutense de Madrid. En la Figura 2.23 se muestra una fotografía del equipo. Trabaja a una única longitud de onda de excitación, 532.0 nm; este láser de banda estrecha llega a la muestra con una potencia máxima de 15.8 mW, siendo ésta regulable mediante filtros de densidad neutra (79, 50, 25, 10, 5 y 1%). Incorpora un monocromador de paso simple y un filtro de corte de manera que el intervalo espectral real es de 100 a 3750 cm^{-1} , con una resolución de unos 3 cm^{-1} . La detección de la luz dispersada se realiza mediante una CCD modelo S10141-1107S de la marca Hamamatsu que está enfriada termoeléctricamente a -20 °C y con iluminación trasera. Tiene un tamaño efectivo de píxel de 12 x 12 μm^2 y el área total de píxeles es de 128 (en vertical) por 2068 (en horizontal), aunque el número de píxeles activos son 122 x 2048. La eficiencia cuántica promedio es de



Figura 2.23. Fotografía del microscopio Raman confocal BWTEK modelo Voyage™, BWS435-532.

un 84% para el intervalo de longitud de onda de trabajo. Con estas especificaciones de dispersión y de detección el espectrómetro tiene una resolución final de 1.75 cm^{-1} por píxel. El equipo consta además de un microscopio confocal Olympus BX51 con tres objetivos de 10x, 20x y 50x. Para alcanzar un grado de confocalidad muy alto, el sistema está diseñado con dos pequeñas aperturas conjugadas, una de las cuales está colocada en el camino del láser y la otra a la entrada del espectrómetro. La plataforma micrométrica donde se coloca la muestra tiene una precisión en profundidad de $1 \mu\text{m}$. El microscopio lleva acoplada una cámara digital tipo PGR Chamaleon™ conectada por USB a un ordenador, que además permite controlar el espectrómetro mediante el programa BWSpec 3.26.

2.6. RESUMEN

- La particular estructura de bandas electrónicas del grafito (y sistemas afines como el grafeno o CNT) hace que en las proximidades de los puntos K y K' de la primera zona de Brillouin se pueda producir el fenómeno de RRS para cualquier energía de excitación. Este fenómeno es el responsable de la aparición de algunas de las contribuciones más destacadas del espectro Raman del grafito.
- El espectro Raman del grafito se ve modificado por diversos factores tales como el número de capas de grafeno, la curvatura de la capa de grafeno, el tamaño cristalino en el plano basal y la aparición de defectos en su estructura.
- Existe cierta controversia en la literatura en cuanto al origen de algunas contribuciones de segundo orden del grafito. En los siguientes capítulos comprobaremos la eficacia de estudios bajo presión para resolver tales controversias.

2.7. REFERENCIAS

- [1] R. S. Krishnan, R. K. Shankar, Raman Effect: History of the Discovery, *J. Raman Spec.* **10**, 1 (1981).
- [2] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/
- [3] Y. Rocard, Les Nouvelles Radiations Diffusées, *Comptes Rendus* **186**, 1107 (1928).
- [4] G. S. Landsberg, L. I. Mandelstam, Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen, *Naturw.* **16**, 557 (1928).
- [5] R. M. Martin, L. M. Falicov, *Light Scattering in Solids*, 79, Ed. M. Cardona, Springer Verlag (1975).
- [6] R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, M. Alouani, B. Johansson, O. Eriksson, Optical Properties of Graphite from First-Principles Calculations, *Phys. Rev. B* **55**, 4999 (1997).
- [7] J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, F. J. Himpsel, Probing the Graphite Band Structure with Resonant Soft-X-Ray Fluorescence, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1234 (1995).
- [8] J. C. Boettger, All-Electron Full-Potential Calculation of the Electronic Band Structure, Elastic Constants, and Equation of State for Graphite, *Phys. Rev. B* **55**, 11202 (1997).
- [9] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejón, Phonon Dispersion in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 7 (2004).
- [10] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch, C. Thomsen, Phonon Dispersion of Graphite by Inelastic X-Ray Scattering, *Phys. Rev. B* **76**, 035439 (2007).
- [11] K. H. Michel, B. Verberck, Theory of the Evolution of Phonon Spectra and Elastic Constants from Graphene to Graphite, *Phys. Rev. B* **78**, 085424 (2008).
- [12] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H. G. Smith, Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite, *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
- [13] S. Reich, C. Thomsen, Raman Spectroscopy of Graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2271 (2004).
- [14] F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* **53**, 3 (1970).
- [15] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra, *Chem. Mater.* **2**, 557 (1990).

- [16] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, T. M. Loehr, Observation of Raman Band Shifting with Excitation Wavelength for Carbons and Graphites, *Solid State Commun.* **39**, 341 (1981).
- [17] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo, Origin of Dispersive Effects of the Raman D Band in Carbon Materials, *Phys. Rev. B* **59**, R6585 (1999).
- [18] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley, Origin of the D Peak in the Raman Spectrum of Microcrystalline Graphite, *J. Non-cryst. Solids* **227–230**, 1083 (1998).
- [19] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185503 (2004).
- [20] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [21] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004).
- [22] Y. Y. Wang, Z. H. Ni, T. Yu, Z. X. Shen, H. M. Wang, Y. H. Wu, W. Chen, A. T. S. Wee, Raman Studies of Monolayer Graphene: the Substrate Effect, *J. Phys. Chem. C* **112**, 10637 (2008).
- [23] L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong, M. S. Dresselhaus, Geometrical Approach for the Study of G' Band in the Raman Spectrum of Monolayer Graphene, Bilayer Graphene, and Bulk Graphite, *Phys. Rev. B* **77**, 245408 (2008).
- [24] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P. C. Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, *Nano Lett.* **6**, 2667 (2006).
- [25] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation Compounds of Graphite, *Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
- [26] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters, and Sample Orientation, *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- [27] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, G-band Resonant Raman Study of 62 Isolated Single-wall Carbon Nanotubes,

- Phys. Rev. B **65**, 155412 (2002).
- [28] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri, Optical Phonons in Carbon Nanotubes: Kohn Anomalies, Peierls Distortions, and Dynamic Effects, Phys. Rev. B **75**, 035427 (2007).
- [29] P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsá, C. Laurent, W. S. Bacsá, Discontinuous Tangential Stress in Double Wall Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett. **93**, 095506 (2004).
- [30] R. J. Nemanich, S. A. Solin, First- and Second-order Raman Scattering from Finite-size Crystals of Graphite, Phys. Rev. B **20**, 392 (1979).
- [31] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000).
- [32] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, General Equation for the Determination of the Crystallite Size L_a of Nanographite by Raman Spectroscopy, Appl. Phys. Lett. **88**, 163106 (2006).
- [33] T. W. Zerda, W. Xu, A. Zerdab, Y. Zhaob, R. B. Von Dreeleb, High Pressure Raman and Neutron Scattering Study on Structure of Carbon Black Particles, Carbon **38**, 355 (2000).
- [34] Y. Wu, B. Yang, Effects of Localized Electric Field on the Growth of Carbon Nanowalls, Nano Lett. **2**, 355 (2002).
- [35] A. K. Gupta, T. J. Russin, H. R. Gutiérrez, P. C. Eklund, Probing Graphene Edges Via Raman Scattering, ACS Nano **3**, 45 (2009).
- [36] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko, A. C. Ferrari, Raman Spectroscopy of Graphene Edges, Nano Lett. **9**, 1433 (2009).
- [37] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Raman Imaging of Graphene, Solid State Commun. **143**, 44 (2007).
- [38] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, Nano Res. **1**, 273 (2008).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo detallaremos el procedimiento experimental llevado a cabo en esta Tesis Doctoral en la que se combinan, fundamentalmente, técnicas de alta presión con espectroscopía Raman. Comenzaremos repasando brevemente la historia de las celdas de alta presión, en concreto las celdas de yunque, de las que detallaremos su funcionamiento y puesta a punto. Concretaremos el caso de las celdas empleadas en este trabajo, explicando cada una de las modificaciones introducidas en el diseño original, entre las que destaca el empleo de yunques alternativos al diamante y la ausencia de un medio transmisor de presión. Por último detallaremos como se ha llevado a cabo el análisis de los espectros Raman con el fin de obtener la información que nos permite conocer el comportamiento del grafito en condiciones extremas.

El motivo por el que en esta Tesis Doctoral no se emplean yunques de diamante es, como veremos en detalle, la coincidencia en frecuencia Raman entre la banda más intensa del diamante y la banda D de los compuestos derivados del carbono. El empleo de yunques alternativos tales como la moissanita y el zafiro conlleva etapas adicionales tanto en la puesta a punto de los dispositivos (el corte y facetado de los yunques) como en el análisis de los espectros Raman registrados, todas ellas se desarrollan en detalle en este capítulo.

En cuanto a la ausencia de medio transmisor de presión, los motivos de esta modificación son varios; en primer lugar la estructura laminar del grafito lo convierte en un sistema interesante de estudiar bajo condiciones no hidrostáticas y en segundo lugar la posible interacción entre el medio y el sistema de estudio podría afectar a la forma del espectro Raman. Esta modificación tiene implicaciones sobre los resultados que se analizarán con detalle en el Capítulo 4.

3.1. CELDAS DE ALTA PRESIÓN

Historia y funcionamiento de la celda de yunques de diamante

La investigación a alta presión, así como sus aplicaciones prácticas, está ligada al desarrollo tecnológico. Desde los primeros experimentos del Premio Nobel de Física P. W. Bridgman,[1] a principios del siglo XX, cada pequeño avance técnico ha supuesto una expansión en el conocimiento científico, abriendo un amplio abanico de posibilidades en diversas áreas de la ciencia y en el estudio de los sistemas químicos en particular. El principio físico en el que están basadas estas técnicas es la compresión mecánica de la muestra confinada en una cavidad micrométrica

mediante materiales de elevada dureza y resistencia mecánica; de este modo se han llegado a alcanzar presiones de hasta cinco millones de atmósferas.

Existen dos tipos de celdas comúnmente usadas en experimentos de alta presión; por un lado, las denominadas celdas pistón-cilindro y, por otro, las celdas tipo yunque, de las cuales las más conocidas son las denominadas, en terminología inglesa, *diamond anvil cell* y, en su forma abreviada, DAC.[2,3]

Las celdas pistón-cilindro están formadas por una pieza móvil, que actúa de pistón, y se introduce en la pieza estática, cilindro, mediante una bomba, generando presiones de hasta 20 GPa sobre la muestra situada entre ambas piezas. La ventaja de este dispositivo es que admite volúmenes de muestra relativamente grandes, pero su mayor desventaja reside en la imposibilidad de llevar a cabo estudios espectroscópicos puesto que los materiales empleados (aceros y carburo de wolframio) no suelen ser transparentes a la radiación comúnmente empleada en diversas espectroscopías.

La segunda clase de celdas se desarrollaron a partir de dos logros científicos y tecnológicos que tuvieron lugar en los laboratorios del National Bureau of Standards (NBS) en Washington durante la segunda mitad del siglo XX. El primero de ellos consistió en la utilización de diamantes como yunques dando lugar a las mencionadas celdas de diamante en 1958,[4] y el segundo, en 1972, el desarrollo de un método para medir la presión ejercida sobre la muestra que consistió en la determinación de la fluorescencia de pequeños cristales del rubí introducidos junto a la muestra.

Ya en los primeros estudios de alta presión,[1] con las celdas pistón-cilindro, se comprobó que cuando la pieza móvil presentaba forma cónica la presión que se podía alcanzar era mayor; fue así como surgió el concepto de celda tipo yunque. El diseño más sencillo de estos dispositivos de alta presión es aquel que opera con dos yunques opuestos, de modo que sus puntas están enfrentadas y comprimen a la muestra situada entre ambas. La primera celda de diamante fue construida a mano por C. E. Weir,[4] con yunques de diamante que se tomaban de los diamantes decomisados por las autoridades. Este hecho hizo posible el rápido desarrollo de la celda, puesto que, en las primeras etapas de este desarrollo se destruyeron un gran número de diamantes. Esta celda, que se muestra en la Figura 3.1 y cabe en la palma de la mano, fue la que permitió, por primera vez, llevar a cabo espectroscopía infrarroja de muestras en polvo bajo presión.

Los primeros experimentos en este tipo de celdas se realizaron con la muestra directamente alojada entre los dos diamantes, sin ninguna sujeción adicional, por lo que los estudios estaban limitados únicamente a muestras sólidas. En 1965 se solucionó este problema con la introducción de una junta metálica. En dicha junta se practicaba un orificio que albergaba la muestra, aumentando la estabilidad de la celda y extendiendo los estudios a líquidos y disoluciones.



Figura 3.1. Fotografía de la celda de yunque de diamante original, expuesta en el museo del Instituto estadounidense, National Institute of Standards and Technology (NIST).

El empleo de esta junta metálica permitió además la introducción de un medio transmisor de presión en la cavidad de la muestra; al encontrarse la muestra rodeada de este medio transmisor, también denominado medio hidrostático, es seguro que la presión ejercida sobre ella es la misma en todas las direcciones del espacio. No obstante, cuando se estudian muestras sólidas en ausencia de este medio aparece un gradiente de presión desde el centro de la celda, hacia el exterior, de manera que la presión puede llegar a ser 1.5 veces superior en el centro de la celda. Los medios transmisores que comenzaron a utilizarse eran siempre líquidos y disoluciones, cuyos límites hidrostáticos se determinaron en 1973.[5] Por ejemplo, la mezcla de alcoholes 4:1 metanol-etanol se mantenía hidrostática hasta 10.4 GPa a temperatura ambiente, presión a la cual tenía lugar la transición de fase líquido-sólido; pero añadiendo agua a la mezcla en proporción 16:3:1 agua-metanol-etanol el rango hidrostático se extendía hasta los 14.5 GPa. Posteriormente se han propuesto muchos otros medios,[6,7] algunos de los cuales son gases en condiciones normales, entre los que destacan los comúnmente utilizados, argón y nitrógeno, y los que tienen mayor intervalo de hidrostaticidad, hidrógeno [8] y helio.[9] Sin embargo, su empleo no es siempre posible ya que, al ser gases, requieren de técnicas de llenado del microagujero de la junta más específicas (criogénicas).

Hasta el año 1971 la celda de diamante no se consideraba totalmente un instrumento científico puesto que todavía existía un serio problema: no existía un método conveniente y preciso de medir la presión en la muestra. De las dos maneras de estimar la presión, calculándola como fuerza por unidad de área o empleando la ecuación de estado, la primera era imprecisa y la segunda

demasiado laboriosa. Por este motivo, hasta este año, la aceptación de la celda de diamante como un instrumento de alta presión estaba limitada al campo de la Geología donde el objetivo era simular las condiciones del interior de la tierra y la precisión en la determinación de la presión no era de primordial importancia.

Pero en 1971 se comenzó a estudiar las propiedades de un gran número de materiales fluorescentes, entre los que se encontraba el rubí (Al_2O_3). El rubí presenta dos estrechas e intensas líneas de fluorescencia que se desplazan a menor energía cuando se aumenta la presión. Entre las ventajas que presenta el rubí, frente a otros materiales fluorescentes, se encuentran la intensa señal de fluorescencia, que puede detectarse usando una muy pequeña cantidad de material (un 1% del volumen disponible), y su inactividad química, que le permite estar junto a la muestra en la cavidad de la celda. Por ello, se realizó una calibración de su fluorescencia con la presión [10,11] y se encontró una dependencia lineal de la longitud de onda del máximo con la presión, hasta unos 29 GPa.[12] A partir de este momento se pudo generalizar el uso de la celda de diamante y se adaptó su diseño para su incorporación a nuevas técnicas, entre otras, la espectroscopía Raman.[13] En la Figura 3.2 se muestra un esquema de una celda de yunques en el que se indican sus principales componentes.

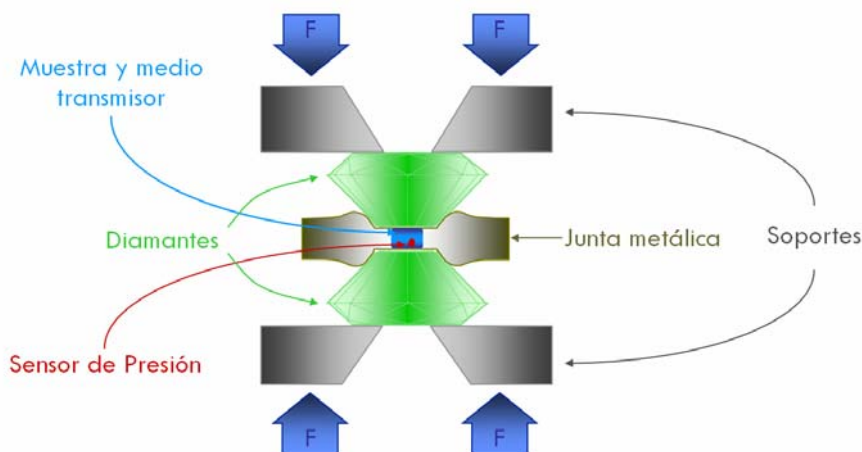


Figura 3.2. Esquema de una celda de yunques. El acercamiento de los yunques comprime la muestra alojada en la cavidad de la junta metálica.

La utilización de celdas tipo yunque conlleva cierta dificultad experimental; quizás, el principal obstáculo que presentan estas técnicas para un usuario inexperto es que se trata de técnicas pseudos-artesanales. Cualquier usuario de estas técnicas reconoce que, a menudo, lo más difícil de un experimento es conseguir “una buena muestra”, y la dificultad aumenta a medida que el experimento requiere mayores presiones.

En esta Tesis se han utilizado celdas de tipo yunque diseñadas por nuestro grupo de investigación. Estas celdas están construidas íntegramente en acero inoxidable y, aunque tienen un diseño sencillo, incorporan todos los elementos necesarios para

conseguir un alineamiento adecuado de los yunques. Este proceso de alineamiento es la etapa clave de la preparación de la muestra y se sigue bajo un microscopio. En la Figura 3.3a se muestra la celda de presión empleada en nuestros experimentos; esta celda incorpora un sistema de alineamiento en el plano a través de unos pequeños tornillos laterales que permiten desplazar el soporte móvil de uno de los yunques respecto al otro fijo, hasta que éstos queden enfrentados de manera concéntrica, tal y como se muestra en la Figura 3.3b. Conseguido esto, el siguiente paso es hacer que las puntas de los yunques entren en contacto de manera paralela, es decir, conseguir el alineamiento axial; para ello ha de observarse bajo el microscopio dónde se forman los anillos de interferencia que indican el punto en el que las puntas se tocan. Estos anillos han de formarse en el centro, tal y como se muestra en la Figura 3.3c; si no es así, ha de corregirse el alineamiento en el plano buscando la posición de los yunques más apropiada. Si no conseguimos que los anillos de interferencia se formen en el centro de las puntas, independientemente de la posición de los yunques, puede introducirse una finísima arandela de aluminio o teflón® entre el soporte móvil del yunque y la celda, de manera que podamos deformar esta arandela hasta conseguir el paralelismo deseado.

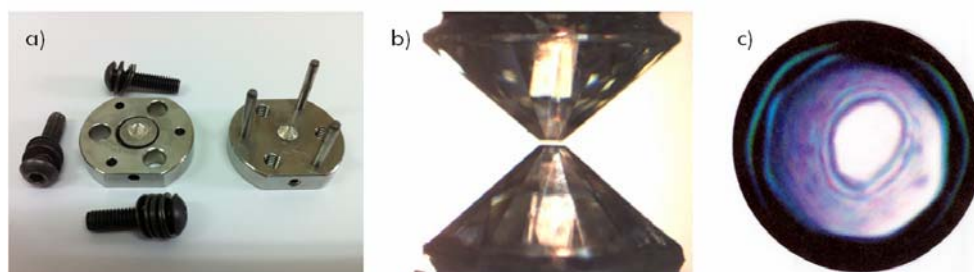


Figura 3.3. (a) Fotografía de la celda de yunques diseñada y construida por nuestro grupo de investigación. (b) Fotografía lateral de una celda de moissanita alineada. (c) Fotografía frontal de una celda de moissanita alineada; se observan los anillos de interferencia en el centro de los yunques.

Un mal alineamiento de los yunques en la celda puede provocar la ruptura de los mismos a presiones pequeñas, muy inferiores a las máximas soportadas por las gemas. Este es el motivo por el cual el proceso de alineamiento ha de ser el más cuidadoso, dado que determina las máximas presiones alcanzables en el experimento.

Yunques utilizados en nuestros experimentos

Como hemos comentado en la anterior subsección, el principio de funcionamiento de las celdas de alta presión consiste en colocar la muestra entre las puntas de dos yunques de manera que al aproximarse éstos entre sí la presión en la muestra aumente notablemente. El yunque más comúnmente empleado en experimentos de alta presión es el diamante puesto que es el material más duro que existe y, además, es ópticamente transparente en un amplio intervalo de longitudes de

onda. Esta propiedad es fundamental a la hora de realizar medidas de espectroscopía y también permite la observación directa de la muestra en el interior de la celda. Al estar la muestra contenida entre los dos yunques, el espectro de éstos aparece junto con el de la muestra, por este motivo vamos a describir a continuación el espectro Raman del diamante. El diamante tiene simetría cúbica y presenta una sola banda fundamental triplemente degenerada (T_{2g}) a 1332.5 cm^{-1} , de gran intensidad, como observamos en la Figura 3.4, donde se muestra su espectro Raman.

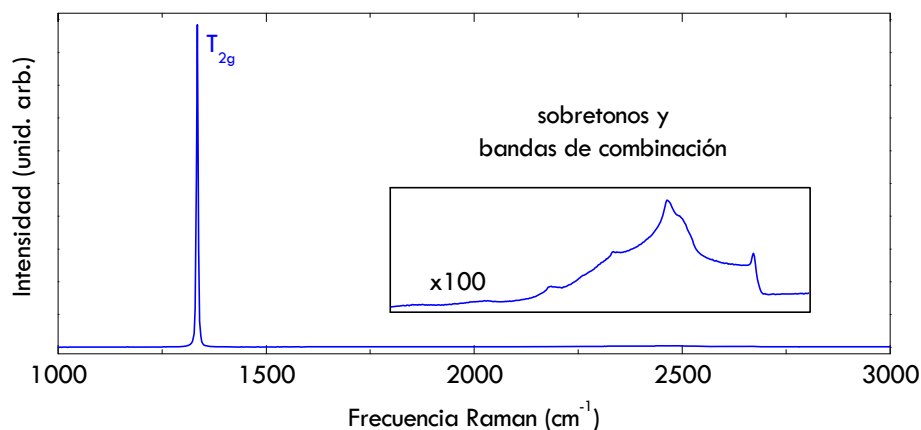


Figura 3.4. Espectro Raman del diamante medido a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0\text{ nm}$.

Como podemos apreciar en dicha figura, sus bandas de combinación y sobretonos aparecen con una intensidad muy inferior a partir de 1800 cm^{-1} ; para poder ser apreciadas junto con la banda T_{2g} , la zona de 1800 a 2800 cm^{-1} se ha multiplicado por un factor de 100.

Para un gran número de sistemas de estudio el diamante proporciona una amplia ventana espectral libre de señales; sin embargo, en el caso concreto de los compuestos derivados del carbono, tales como grafito, nanotubos de carbono o grafeno, la intensa señal del diamante solapa con la banda D de estos compuestos. En la Figura 3.5 se muestra un espectro Raman de grafito con defectos junto con el espectro del diamante. Como vemos la banda T_{2g} del diamante solapa con la banda D del grafito, aún cuando ésta es tan intensa como la banda G, impidiendo su observación directa. Además, los sobretonos y bandas de combinación de ambos compuestos aparecen en la misma región espectral, lo que puede afectar a los resultados derivados del análisis de la banda 2D.

Este es el motivo por el que en los trabajos existentes en la literatura [14,15] sobre compuestos derivados del carbono a alta presión, en los que se han usado celdas de diamante, no existe apenas información acerca del comportamiento con la presión de la banda D.

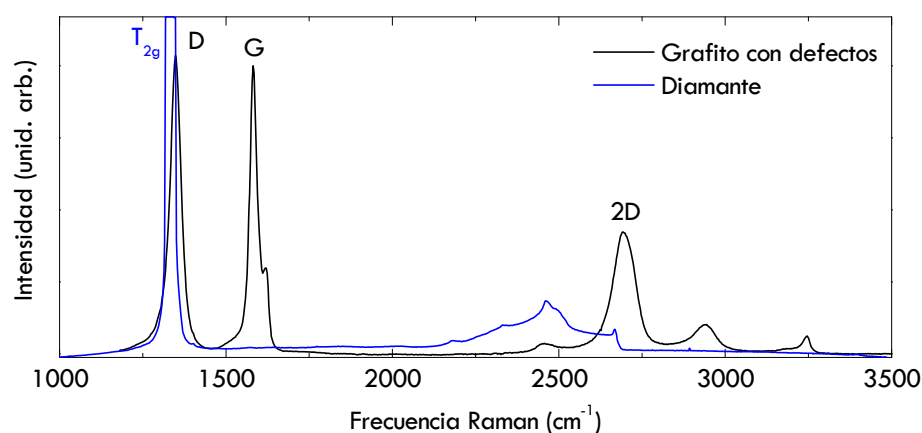


Figura 3.5. Espectros Raman del diamante y del grafito con defectos, ambos medidos a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0$ nm.

En la Figura 3.6 se muestran algunos trabajos previos en grafito y nanotubos de carbono de doble pared (DWCNT) en los que los espectros mostrados comienzan en frecuencias Raman superiores a los 1400 cm^{-1} , pues por debajo de esta frecuencia la banda T_{2g} del diamante aparece con gran intensidad. Únicamente, para el caso de los DWCNT, a presiones superiores a unos 6 GPa comienzan a tener información del comportamiento de la banda D, puesto que su desplazamiento en frecuencia con la presión es muy superior al de la banda T_{2g} del diamante; a partir de estas presiones ambas bandas dejan de ser coincidentes y puede comenzar a observarse una banda de baja intensidad a unos 1400 cm^{-1} .

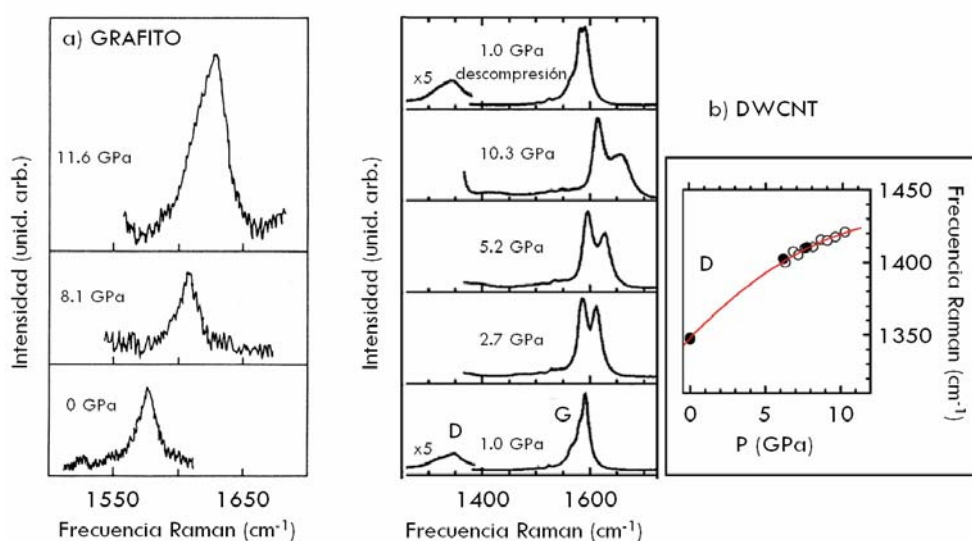


Figura 3.6. Espectros Raman de (a) grafito y (b) DWCNT medidos bajo presión en una celda de diamante y con $\lambda^* = 514.5$ nm, tomados de las referencias [14] y [15], respectivamente. (b) Frecuencia Raman de la banda D de los DWCNT en función de la presión.

El compuesto derivado del carbono que más interés despierta en la actualidad es el grafeno; pero incluso en el caso de este novedoso material apenas existe información acerca del comportamiento de la banda D bajo presión. Durante una estancia breve realizada por la doctoranda en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures en la Universidad de Lyon se llevaron a cabo experimentos de grafeno (con unas 5 capas) bajo presión hidrostática. A tal efecto se empleó una celda de diamante y agua como medio hidrostático. En la Figura 3.7 se muestran algunos de los espectros obtenidos en este experimento; como podemos observar los espectros comienzan a 1400 cm^{-1} , aproximadamente, para evitar la señal del diamante. En la región espectral donde aparecen las contribuciones de segundo orden del grafeno se observan también los sobretonos y bandas de combinación del diamante, de manera que, en el mejor de los casos, únicamente puede observarse la banda 2D del grafeno.

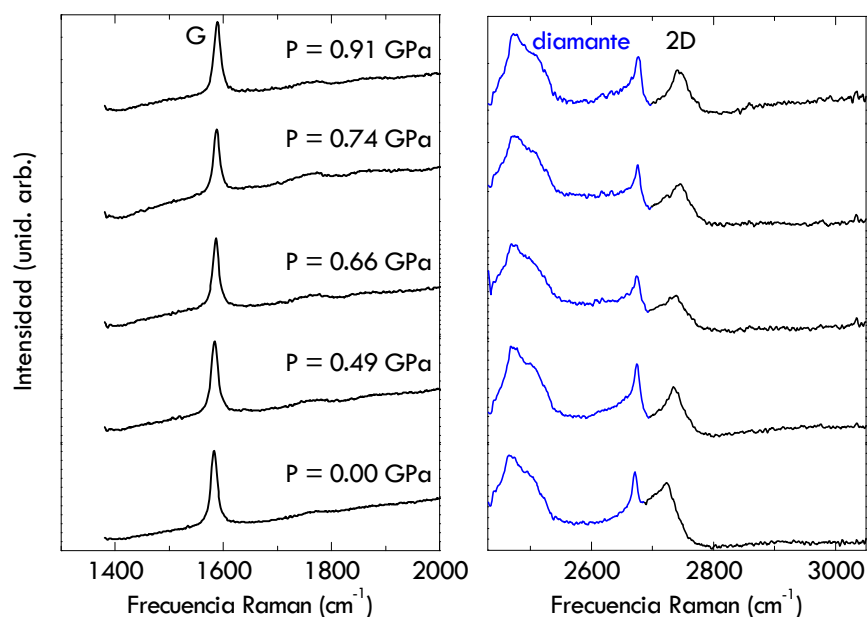


Figura 3.7. Espectros Raman de primer y segundo orden de una muestra de grafeno (5 capas) medidos bajo presión hidrostática (medio transmisor: agua) en una celda de diamante y con $\lambda^* = 514.5 \text{ nm}$, en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de la Universidad de Lyon.

Para poder analizar con la presión el comportamiento de la banda D y de las bandas de combinación que, como ya se ha mencionado, es fundamental a la hora de conocer buena parte de la información relevante acerca del comportamiento del grafeno, en este trabajo se ha evitado este solapamiento, empleando yunques alternativos, moissanita y zafiro. [16]

Este aspecto es una de las contribuciones más importantes de esta Tesis Doctoral puesto que hasta ahora no se tenía información del comportamiento de la banda D

con la presión y nuestras recientes medidas en DWCNT son las primeras en aportar datos muy precisos en un amplio intervalo de presión.[17] Las propiedades más relevantes de los yunques empleados en este trabajo se comparan con las del diamante en la Tabla 3.1.

Como decíamos, la primera alternativa es el empleo de yunques de moissanita, pues su dureza sólo es ligeramente inferior a la del diamante y nos permitiría alcanzar presiones por encima de los 50 GPa.

Tabla 3.1. Comparación de algunas propiedades físicas de los yunques considerados en este trabajo.

PROPIEDAD	DIAMANTE	MOISSANITA	ZAFIRO
Composición	C	SiC	Al ₂ O ₃
Estructura cristalina	Fd3m	P6 ₃ mc	R3C
Dureza (Mohs)	10	9.25	9
Conduct. térmica (20°C)	2000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	140-500 Wm ⁻¹ K ⁻¹	25 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Índice de refracción	2.42	2.69	1.77
Transparencia		> 425 nm	< 5.5 μm
P máxima alcanzada	320 GPa [18-20]*	58.7 GPa [21,22]	25.8 GPa [23]

Existe un gran número de politipos del carburo de silicio, dependiendo de la secuencia de apilamiento de los planos Si-C a lo largo del eje c. En el caso de la moissanita empleada como yunque, politipo 6H, esta secuencia es A-B-C-A-C-B y pertenece al grupo de simetría C_{6v}. Para este politipo existen 36 (3N) modos de vibración, de los cuales los más intensos en Raman son los modos ópticos centrados a 767, 789 y 965 cm⁻¹, que se conocen como TO^w, TO^r y LO. En la Figura 3.8 se muestra el espectro Raman de la moissanita en todo el intervalo de frecuencias y en él se pueden apreciar tanto estas bandas intensas como algunos otros modos ópticos, sobretonos y bandas de combinación. En el Capítulo 4 se analizarán con más en detalle las diferentes contribuciones.

* Los valores de presión máximos alcanzados con yunques de diamante son actualmente motivo de debate.

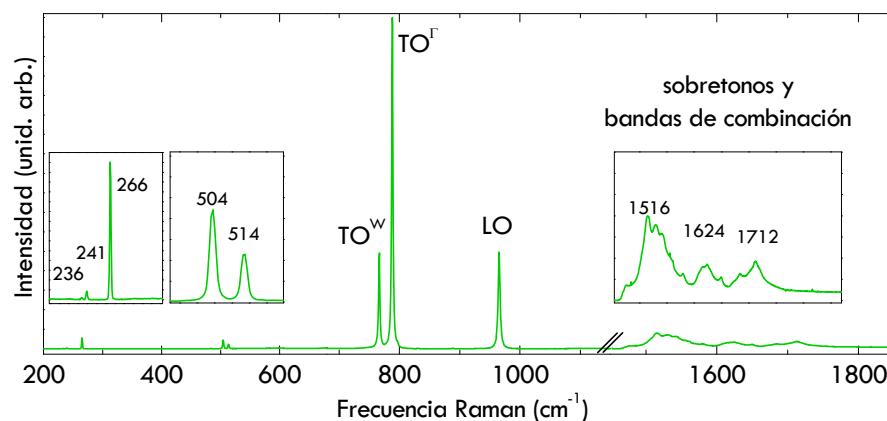


Figura 3.8. Espectro Raman de la moissanita medido a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0$ nm.

Como podemos apreciar en la Figura 3.9, únicamente las bandas Raman de combinación de la moissanita aparecen en la región espectral de interés al estudiar estos compuestos basados en carbono; además, al ser estas señales de segundo orden, su intensidad es mucho menor que la intensidad de las bandas de primer orden del grafito que aparecen en esta región. Como vemos, las bandas de combinación de la moissanita solapan con la banda G del grafito, mientras que tanto la banda D como las bandas de segundo orden aparecen libres de señales adicionales.

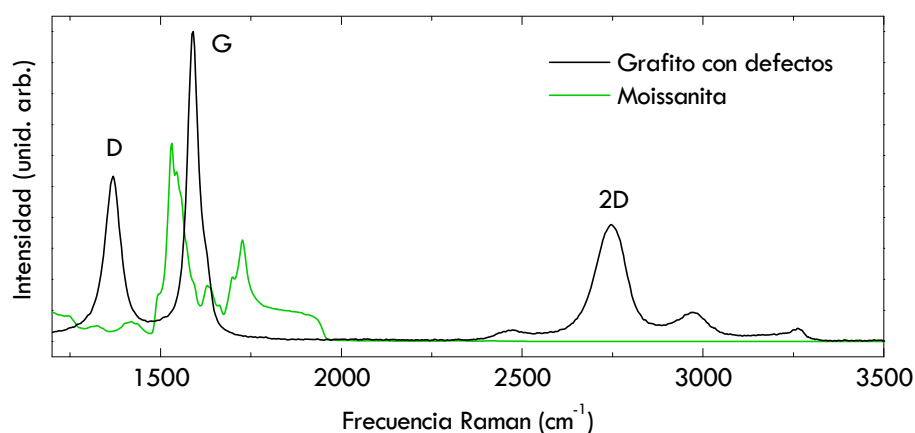


Figura 3.9. Espectros Raman de la moissanita y del grafito con defectos, ambos medidos a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0$ nm.

Por último, si la presión que queremos alcanzar en nuestro experimento no es muy elevada se pueden emplear yunques de zafiro. Realmente se emplean yunques de corindón transparente, pero comúnmente, por simplificar, se refieren a ellos como yunques de zafiro. La composición química del corindón es Al_2O_3 , pertenece al grupo de simetría D_{3d} y en su celda unidad tiene dos unidades de óxido de

aluminio. Presenta, por tanto, 30 modos vibracionales [24] de los cuales sólo algunos son activos en Raman y, como se observa en la Figura 3.10a, aparecen entre 379 y 750 cm^{-1} . Dado que empleamos corindón transparente la concentración de impurezas de cromo (III) es muy pequeña, pero suficiente para que estas gemas también presenten luminiscencia, cuyas bandas más intensas son las conocidas líneas R_1 y R_2 del rubí que, a presión atmosférica, presentan los máximos a longitudes de onda de 692.84 y 694.29 nm , respectivamente, tal y como vemos en la Figura 3.10b.

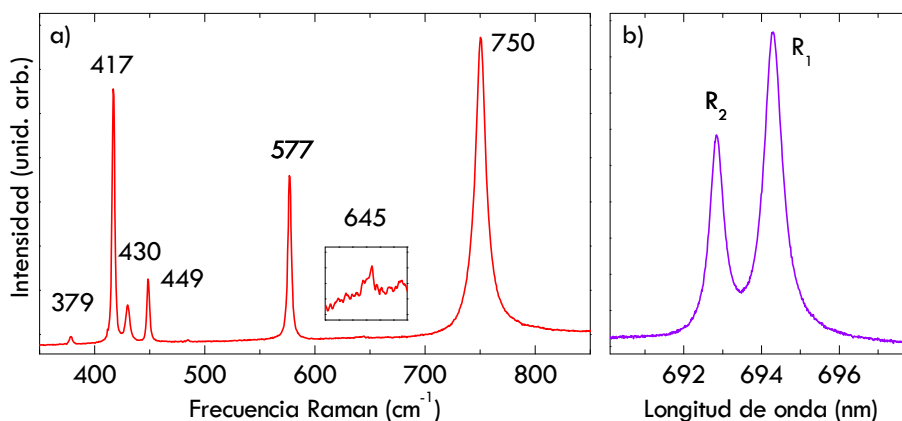


Figura 3.10. (a) Espectro Raman del zafiro medido a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0\text{ nm}$. (b) Espectro de luminiscencia del zafiro medido a presión atmosférica.

Como vemos las señales Raman del zafiro no aparecen en la región espectral de interés de este trabajo, no obstante, la luminiscencia del zafiro solapa con el espectro Raman de la muestra y la línea base del espectro deja de ser horizontal. Dependiendo de la longitud de onda de excitación empleada, la subida de la línea base es diferente; por ejemplo, si en lugar de usar el láser habitual, 532.0 nm , cambiamos a uno de longitud de onda menor, 488.0 nm , la ventana espectral que se registra al medir el espectro es ligeramente inferior haciendo que la luminiscencia del zafiro registrada baje en intensidad, haciendo la línea base más horizontal.*

Esta subida de la línea base también depende del zafiro empleado ya que la intensidad de la luminiscencia varía de unos a otros; en nuestros experimentos, afortunadamente, los zafiros empleados presentan una señal de luminiscencia muy leve. En la Figura 3.11 se muestra conjuntamente el espectro Raman del grafito con defectos y la caída de la luminiscencia del zafiro.

* No obstante, como vimos en el Capítulo 2, la potencia del láser de 488.0 nm , disponible en nuestro laboratorio es muy inferior a la del láser de 532.0 nm y, por tanto, la mejora en cuanto a la línea base de los espectros va en detrimento de la intensidad de las señales Raman, por lo que la mayoría de los espectros se midieron con $\lambda^* = 532.0\text{ nm}$.

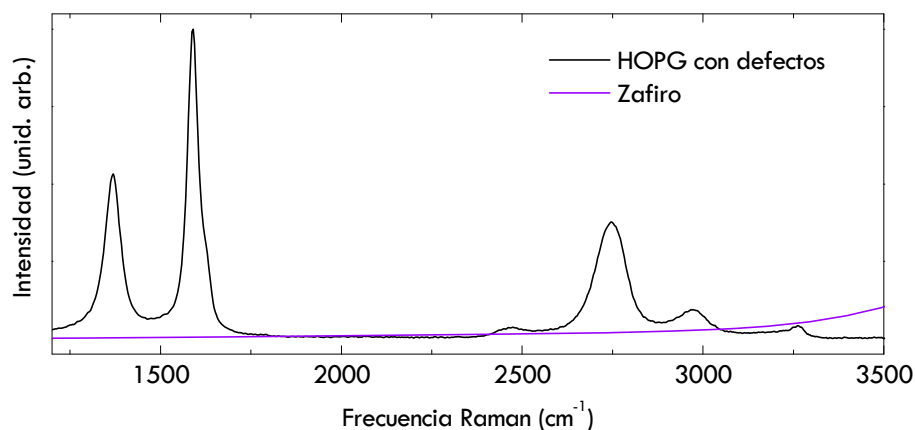


Figura 3.11. Espectro Raman del grafito con defectos y de luminiscencia del zafiro, ambos medidos a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0$ nm.

Por tanto, al medir espectros Raman del grafito dentro de una celda de yunques de moissanita (MAC) o de zafiro (SAC) obtenemos los espectros mostrados en la Figura 3.12; pero tanto el fondo de luminiscencia del zafiro como la contribución de la moissanita se pueden restar al espectro medido y obtener así lo que llamaremos de aquí en adelante espectro limpio, en todo el rango de frecuencias. Esta sustracción es diferente en función de la gema empleada; como podemos sospechar, es mucho más laboriosa en el caso de la moissanita. Pese a la necesidad de llevar a cabo la etapa adicional de sustracción de la contribución del yunque, el uso de yunques alternativos al diamante es lo que nos ha permitido obtener información acerca del comportamiento de la banda D y de algunas bandas de combinación en función del estrés; hecho que hasta ahora no había sido descrito en la literatura. Los procedimientos de sustracción de la contribución del yunque se detallarán en la Sección 3.2.

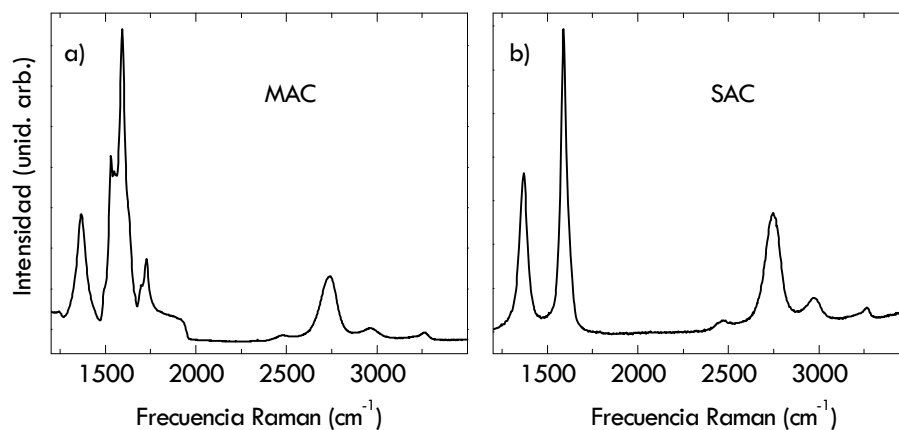


Figura 3.12. Espectros Raman del grafito sometido a estrés, medidos dentro de la celda de (a) moissanita y (b) zafiro.

Preparación de los yunques

Al explicar el funcionamiento de una celda de alta presión hemos mostrado la geometría que debe tener un yunque para ser empleado en estos experimentos. La moissanita y algunos de los zafiros comerciales disponibles no presentan la geometría adecuada, por eso el corte y pulido de las gemas es una etapa fundamental dentro del montaje de las celdas y ofrecemos aquí una breve descripción.

En nuestro laboratorio disponemos de una maquina facetadora de la marca Graves (Mark IV), mostrada en la Figura 3.13, que dispone de una serie de discos de metal cargados con pasta de diamante de diferentes tamaño de grano. Este equipo permite tanto cortar (hasta 32 caras a cualquier ángulo) como pulir las gemas dependiendo del tamaño de grano de diamante de la pasta empleada.



Figura 3.13. Maquina facetadora de la marca Graves (Mark IV) usada para el corte y pulido de los yunques.

A continuación describimos las operaciones de corte y pulido llevadas a cabo para cada una de las gemas empleadas en este trabajo. Las moissanitas son compradas en talla brillante, por lo qué únicamente es necesario preparar la punta con las dimensiones deseadas. Para ello, primeramente, se corta una corona circular con un ángulo de entre 30 y 45 grados y, después, se corta y pule la punta a cero grados hasta conseguir las dimensiones requeridas por el experimento. Los zafiros empleados en los primeros experimentos, adquiridos a Sapphire Eingeneering

Inc.,[25] originalmente tenían geometría esférica, por lo que fue necesario cortar tanto la base como la punta. Primeramente se analiza la gema con un microscopio monocular de luz polarizada y un analizador/polarizador con el fin de observar posibles defectos y dislocaciones, la mayoría de los cuales podrán ser eliminados al cortar la base del yunque. A continuación se orienta el zafiro a lo largo del eje c y se procede de manera análoga a como se hizo con las moissanitas. En la Figura 3.14 se muestra la geometría de ambas gemas antes y después del proceso de corte y pulido, así como unas fotografías de ambos yunques. Además, en otros experimentos se emplearon zafiros en forma de yunque adquiridos en la empresa Roditi,[26] diseñados para montar en la celda directamente, lo que evita todas las operaciones descritas arriba; sin embargo, tienen la desventaja de que su resistencia es muy inferior a la de los primeros, hecho que se ha comprobado en este trabajo. Preparadas dos gemas de geometría similar se limpian y se pegan (con un pegamento universal o una resina epoxi) a sendos soportes de acero de la celda de presión, ya descritos, y se procede al alineamiento de la celda, detallado al principio de esta sección.

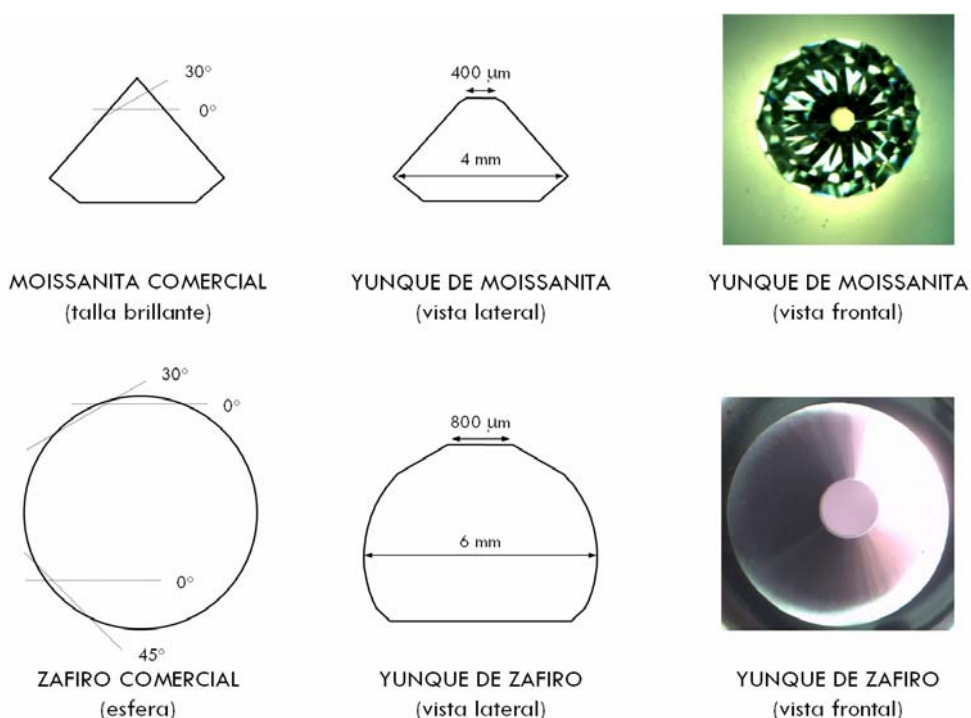


Figura 3.14. Esquema de la geometría de los yunques antes y después del proceso de corte y pulido y fotografías de los yunques listos para su uso en la celda.

Los tamaños de punta indicados en la Figura 3.14 son aproximados puesto que para cada experimento, dependiendo de las características de la muestra y de la presión que se desea alcanzar, estas dimensiones han sido diferentes. A lo largo de esta Tesis Doctoral se han preparado un total de unas 30 moissanitas y 20 zafiros, para los diferentes experimentos realizados.

Preparación de la muestra

Una vez que la celda está montada y alineada se procede a la carga de la misma; proceso que, en el caso de esta Tesis Doctoral, presenta algunas diferencias con respecto al procedimiento más habitual en experimentos de alta presión en celdas de diamante.

En cuanto a las muestras de grafito utilizadas cabe mencionar que éstas han sido de dos tipos; aquellas que denominamos de espesor heterogéneo (de máximo 20 μm), facilitadas por el Profesor Jesús González Gómez, y las adquiridas a SPI Supplies [27] con un espesor homogéneo de unas 60 μm .

Como hemos mencionado anteriormente, en los experimentos hidrostáticos, la muestra suele ir acompañada de otro compuesto que asegura que la presión ejercida sobre ella es la misma en todas las direcciones del espacio. Sin embargo, en esta investigación no se emplea medio hidrostático, debido a dos motivos. En primer lugar, el grafito es un compuesto laminar que constituye un sistema bidimensional de referencia y resulta interesante conocer el efecto de la presión ejercida únicamente a lo largo de la dirección Z, perpendicular a las capas de grafito. Aunque existe un estudio previo de grafito bajo presión en ausencia de medio hidrostático,[28] la calidad de los espectros y la información obtenida es muy limitada, como se puede comprobar en la Figura 3.15 donde se reproducen los espectros Raman del grafito bajo presión no hidrostática tomados de la literatura.

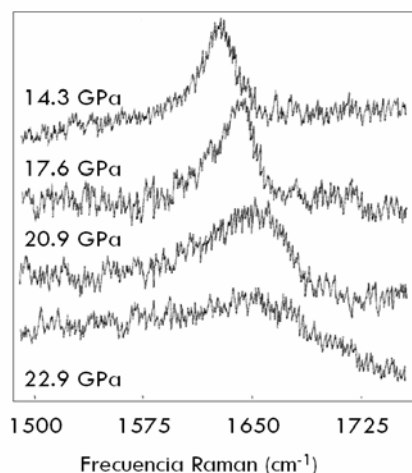


Figura 3.15. Espectros Raman de grafito monocristalino medidos bajo presión en una celda de diamante y con $\lambda^* = 514.5 \text{ nm}$, tomados de la referencia [28].

Otro motivo por el que decidimos llevar a cabo nuestros experimentos de alta presión en ausencia de medio hidrostático está basado en el conocimiento de que es relativamente fácil que el grafito forme compuestos de intercalación, lo que provocaría modificaciones en su espectro Raman. Por ejemplo, el espectro Raman del grafito intercalado con metales como K, Rb y Cs ha sido estudiado [29] y se ha

observado que la variación en la frecuencia de la banda G depende tanto del compuesto como del porcentaje de material intercalado. Cabe esperar, por tanto, que compuestos cuyas moléculas ocupan un pequeño volumen, como son los medios hidrostáticos comúnmente utilizados a altas presiones (argón, oxígeno y mezcla de alcoholes metanol-etanol), sean capaces de penetrar entre las capas del grafito y modificar el espectro Raman del mismo. Hasta donde nosotros conocemos, este fenómeno no ha sido estudiado en muestras de grafito, pero sí que existen resultados en la literatura para nanotubos de carbono.[30] En estos sistemas se ha observado que el empleo de uno u otro medio de presión afecta a la forma de las bandas del espectro Raman cuando los CNT se encuentran comprimidos, obteniéndose, además, diferentes coeficientes con la presión para las frecuencias de dichas bandas ($d\omega_i/dP$) dependiendo del medio empleado. Por otro lado, dependiendo de dicho medio, la presión a la que se ha observado un cambio de estructura en los CNT es diferente, tomando valores entre 6 y 12 GPa. En la Figura 3.16 se muestran espectros Raman de una misma muestra de DWCNT a alta presión (5 GPa), medidos en presencia de distintos medios hidrostáticos; como podemos apreciar, el perfil de la banda G es muy diferente en cada uno de los casos. La explicación que encuentran para estas observaciones es que la interacción entre los CNT y el medio hidrostático depende del tamaño de las moléculas del medio y de su naturaleza polar o apolar. Dichas moléculas o átomos pueden quedar adsorbidas sobre el nanotubo, introducirse dentro de él o incluso reaccionar con los átomos de carbono de la superficie; además, dependiendo de las moléculas del medio hidrostático, su organización es diferente en la superficie del tubo y esto hace que la eficacia en la transmisión de la presión al CNT sea distinta.[30]

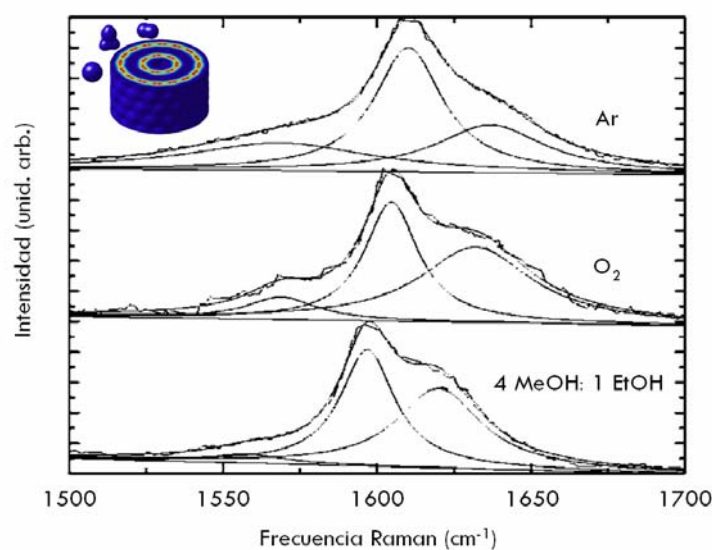


Figura 3.16. Espectros Raman de DWCNT a 5 GPa de presión utilizando como medio transmisor de presión argón, oxígeno y una mezcla de alcoholes. Insertada en la figura, se muestra la representación de un DWCNT rodeado de una molécula de oxígeno, otra de metanol y un átomo de argón. Tomado de la referencia [30].

El grafito es el sistema de referencia para estos compuestos y, por eso, se espera que fenómenos similares a los encontrados en CNT tengan lugar en el caso del grafito. En este trabajo, al estudiar muestras sólidas como el grafito que, además, no van acompañadas de un medio transmisor, no es necesario el uso de la junta metálica (descrita en la primera sección del presente capítulo) que contiene a la muestra; ésta se dispone directamente entre las puntas de ambos yunques. En la mayoría de los experimentos llevados a cabo en esta Tesis Doctoral la muestra de grafito ocupa prácticamente la totalidad de la superficie de la punta del yunque. Bajo estas condiciones se genera un perfil de presión en el interior de la celda que es muy diferente al que obtenemos cuando llevamos a cabo medidas hidrostáticas; en la Figura 3.17 se comparan los perfiles de presión obtenidos en ambos casos.

Como vemos en dicha figura, mientras que en las medidas más habituales el perfil de presión generado en la cavidad de la junta es uniforme, en nuestros experimentos se genera un gradiente de presión a lo largo de toda la muestra, de modo que diferentes áreas de muestra están sometidas a diferente estrés. El mayor inconveniente de este tipo de experimento es que no es posible introducir un sensor de presión, como se hace habitualmente al emplear celdas de diamante, añadiendo granos de rubí al habitáculo de la muestra; así pues, el estrés ha de ser estimado por otros medios que se detallarán en el Capítulo 4.

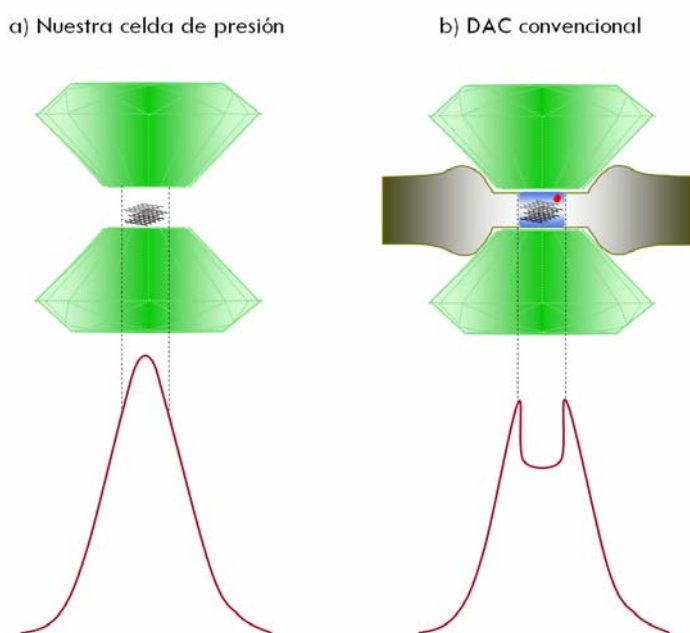


Figura 3.17. Dispositivo de medida de (a) este trabajo comparado con (b) el empleado habitualmente en medidas con celdas de presión. En medidas hidrostáticas se genera un perfil de presión uniforme a lo largo de toda la cavidad; mientras que, en nuestro experimento existe un gradiente de presión a lo largo de la superficie del yunque y, por tanto, de la muestra.

3.2. RECOGIDA Y TRATAMIENTO DE ESPECTROS

Registro de espectros

Puesto que la gran mayoría de los experimentos de esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo en el equipo de espectroscopía Raman del grupo de Alta Presión de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid nos centraremos en el proceso de medida de espectros Raman en este equipo. Como mencionamos en el Capítulo 2, la celda se sitúa en una plataforma micrométrica que permite su movimiento en las tres direcciones del espacio, la precisión en el movimiento de la muestra es de 1 μm tanto en el plano de la muestra (XY) como a lo largo de la dirección perpendicular a la misma (Z).

Primeramente, cabe preguntarse a qué volumen de muestra se corresponden los espectros registrados por dicho equipo. Para calcular este volumen tenemos en cuenta las siguientes consideraciones. El grafito al no ser transparente sólo nos permite muestrear las primeras capas de grafeno más próximas al yunque frontal. Diferentes autores han determinado, en estudios previos, [31] la penetrabilidad (d_{pen}) de la radiación electromagnética en una muestra de grafito en función de la longitud de onda de excitación (λ^*) a partir de la siguiente expresión:

$$d_{\text{pen}} = \frac{\lambda^*}{2\kappa} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

donde κ representa el coeficiente de absorción del grafito.[32-35] En nuestros experimentos la longitud de onda empleada habitualmente es 532.0 nm y para este valor la distancia de penetración que se obtiene es de unos 30 nm. A partir de este valor podemos hacer una estimación del número de capas de grafeno que se están analizando. Si tomamos la distancia entre una capa de grafeno y la siguiente como 0.335 nm, obtenemos que el número de capas que se están midiendo es de unas 90 capas. El movimiento de la plataforma a lo largo de la dirección Z permite mejorar el enfoque del láser en la muestra de manera que maximicemos el número de capas de grafito medidas. Como decíamos, también en el plano XY la precisión de movimiento de la plataforma es de 1 μm , muy inferior al tamaño de muestra que se excita, debido al tamaño finito del spot del haz de la radiación láser incidente, 20 μm^2 , aproximadamente. Así pues, la radiación dispersada por la muestra que llega al monocromador corresponde a un volumen de muestra de unas 0.6 μm^3 .

Como ya hemos mencionado en el Capítulo 2, dicho monocromador nos permite trabajar a dos resoluciones diferentes. Con la red de menor resolución podemos registrar simultáneamente las bandas de primer orden y los sobretonos y bandas de combinación del grafito; puesto que, empleando una longitud de onda de excitación de 532.0 nm esta red nos proporciona una ventana espectral de unos 2600 cm^{-1} . Los espectros mostrados en la sección anterior fueron medidos con la red de menor resolución y, como pudimos apreciar, con esta resolución obtenemos espectros del grafito cuyas contribuciones están claramente diferenciadas. Es la

resolución empleada en la mayor parte de los espectros mostrados en esta Tesis Doctoral y nos ha permitido llevar a cabo un análisis tanto de las frecuencias como de las áreas y anchuras de las bandas involucradas. La red de mayor resolución únicamente se ha empleado, con muestras de grafito, para estudiar las bandas de primer orden, puesto que proporciona una ventana espectral unos 500 cm^{-1} con el láser de 532.0 nm . En la Figura 3.18 se muestra un espectro del grafito medido con la red de mayor resolución; espectros de estas características se han empleado para llevar a cabo un análisis más minucioso de la región centrada en 1600 cm^{-1} donde, como vimos en el Capítulo 2, aparecen dos contribuciones muy cercanas en frecuencia, las bandas G y D', que se pueden resolver al emplear esta red.

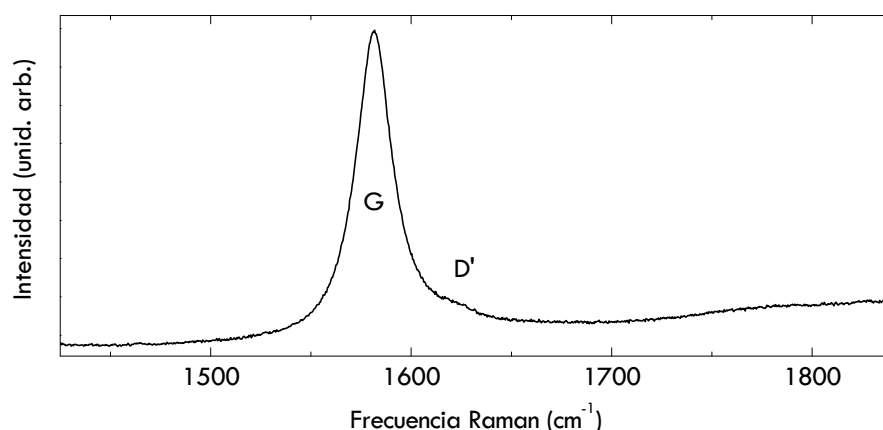


Figura 3.18. Espectro Raman del grafito medido con la red de 2400 líneas/mm y con $\lambda^* = 532.0\text{ nm}$.

Calibrado de espectros

Normalmente los equipos compactos de espectroscopía Raman incorporan un protocolo de calibración interno y, por tanto, los espectros se registran en unidades de frecuencia Raman (cm^{-1}); aunque conviene llevar a cabo de forma periódica un calibrado de la ventana espectral. Sin embargo, en el equipo de la UCM no se utiliza este sistema de calibración sino que se calibra cada uno de los espectros (registrados en unidades de píxel) con el fin de aprovechar al máximo la resolución del espectrómetro, como veremos a continuación. Para ello, por cada espectro medido se registra otro espectro de emisión de una lámpara de neón en idénticas condiciones, para realizar posteriormente la calibración, según el siguiente procedimiento.

Como se ha comentado en varias ocasiones, la mayoría de los espectros mostrados en este trabajo fueron medidos con la red de menor resolución y con una longitud de onda de excitación de 532.0 nm , en la región espectral de 1200 a 3500 cm^{-1} , aproximadamente. En estas condiciones los espectros Raman de grafito y de emisión del neón sin calibrar son los mostrados en la Figura 3.19. Una vez que se ha medido el espectro de emisión del neón en la región espectral requerida, éste se compara con el espectro bibliográfico [36] y se anotan las posiciones de las

líneas de emisión (x) en píxel y en cm^{-1} ; este último conjunto de valores es calculado previamente para la longitud de onda de excitación empleada a partir de la posición de las líneas en nm, obtenidas de la literatura, con la siguiente ecuación:

$$x(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{532.0 \cdot 10^{-7}} - \frac{1}{x(\text{nm}) \cdot 10^{-7}} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Para el espectro de emisión del neón mostrado en la Figura 3.19b la posición de las líneas de emisión en cada una de las unidades mencionadas se recoge en la Tabla 3.2.

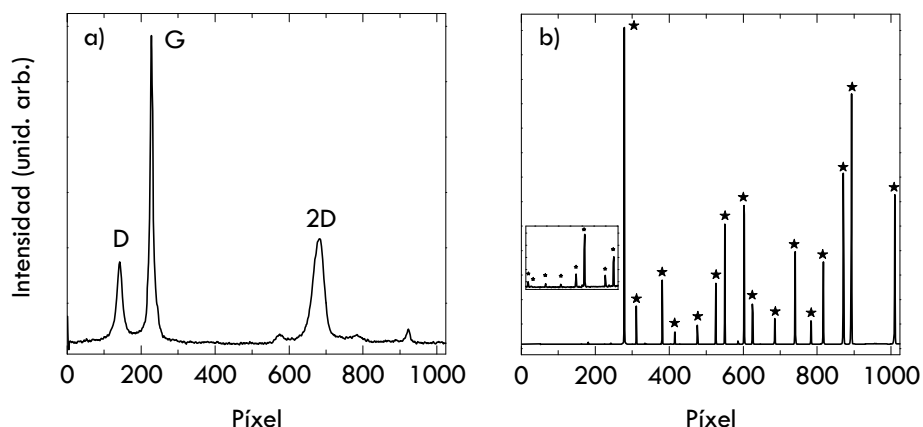


Figura 3.19. (a) Espectro Raman del grafito antes del calibrado medido con la red de 600 líneas/mm y con $\lambda^* = 532.0$ nm. (b) Espectro de emisión del neón medido en condiciones idénticas; mediante ★ se señalan las líneas utilizadas en el calibrado.

Tabla 3.2. Posición de las líneas de emisión del neón (x) en el espectro de calibrado mostrado en la Figura 3.19b, medido con $\lambda^* = 532.0$ nm.

x (píxel)	x (nm)	x (cm^{-1})	x (píxel)	x (nm)	x (cm^{-1})
61.0	565.603	1118.712	476.0	603.000	2213.235
67.5	566.255	1137.101	526.0	607.434	2334.289
98.0	568.982	1221.733	550.0	609.616	2393.230
130.5	571.923	1312.105	602.5	614.306	2518.466
163.0	574.830	1400.540	625.5	616.359	2572.691
181.0	576.443	1449.190	685.5	621.728	2712.791
225.0	580.445	1568.830	741.0	626.649	2839.107
243.0	582.016	1615.322	783.5	630.479	2936.033
278.5	585.249	1710.241	817.0	633.443	3010.242
311.0	588.189	1795.667	871.0	638.299	3130.351
381.0	594.483	1975.665	893.0	640.225	3177.474
415.5	597.553	2062.086	1010.0	650.653	3427.812

Como podemos apreciar en la primera y cuarta columna de la Tabla 3.2, tenemos una precisión de medio píxel a la hora de determinar la posición de las líneas, lo que equivale aproximadamente a 1.25 cm^{-1} de precisión en esta región espectral, empleando 532.0 nm como longitud de onda de excitación.

Si representamos la posición bibliográfica de estas líneas, en cm^{-1} , frente al valor experimental, en píxel, Figura 3.20, vemos como los datos se ajustan a un polinomio de segundo orden, obteniendo una desviación estándar del ajuste de 1.7 cm^{-1} . A partir de este ajuste transformamos el eje de abscisas de nuestros espectros a unidades de frecuencia Raman (cm^{-1}).

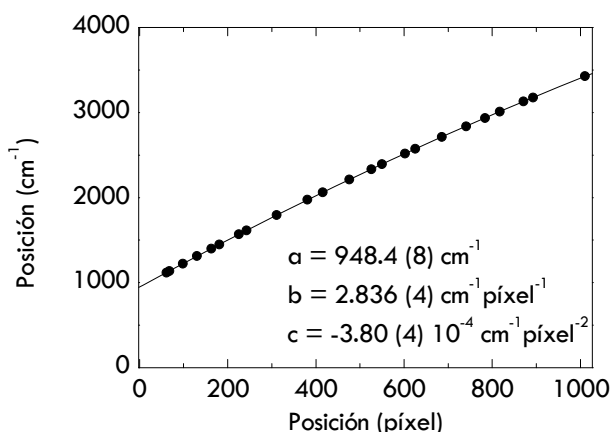


Figura 3.20. Posición de las líneas de emisión del Neón (del espectro de calibrado de la Figura 3.19b) en unidades de cm^{-1} (para $\lambda^* = 532.0 \text{ nm}$) en función de la posición de esas mismas líneas en unidades de píxel. La línea continua representa el ajuste de los datos a un polinomio de segundo orden, cuyos parámetros están indicados.

La calibración de los espectros medidos con la red de mayor resolución suele complicarse ligeramente, puesto que, al estar midiendo una ventana espectral de menor tamaño, el número de líneas de emisión del Neón que aparecen en dicha ventana también disminuye. El espectro de calibrado mostrado en la Figura 3.21a se registró con la red de menor resolución y corresponde a la región espectral en la que aparece la banda G, Figura 3.18. En esta región sólo existen cuatro líneas de alta intensidad en el espectro de emisión del neón; por lo que, para poder hacer una mejor calibración, se optó por tomar espectros de mayor tiempo, con el fin de observar líneas muy poco intensas a costa de saturar otras y no poder utilizarlas para el calibrado. Así, como podemos observar en la Figura 3.21a, seguimos contando con un número de líneas de emisión suficiente para obtener la ecuación polinómica de segundo orden que nos permite llevar a cabo la transformación del eje de abscisas del espectro de píxeles a unidades de frecuencia Raman.

La identificación de las líneas de emisión del Neón en el espectro medido no siempre es sencillo, especialmente si las líneas son de muy baja intensidad y

presentan una relación señal/ruído pequeña; por este motivo es conveniente analizar las diferencias entre los valores bibliográficos y las frecuencias calculadas con el ajuste polinómico y comprobar que estas no son superiores a $\pm 2.50 \text{ cm}^{-1}$, en el caso de calibrados de baja resolución, y a $\pm 0.025 \text{ cm}^{-1}$, para los calibrados de alta resolución. Se descartando entonces aquellos datos que superen estos valores, ya que se pueden deber a otros fenómenos, como por ejemplo rayos cósmicos.

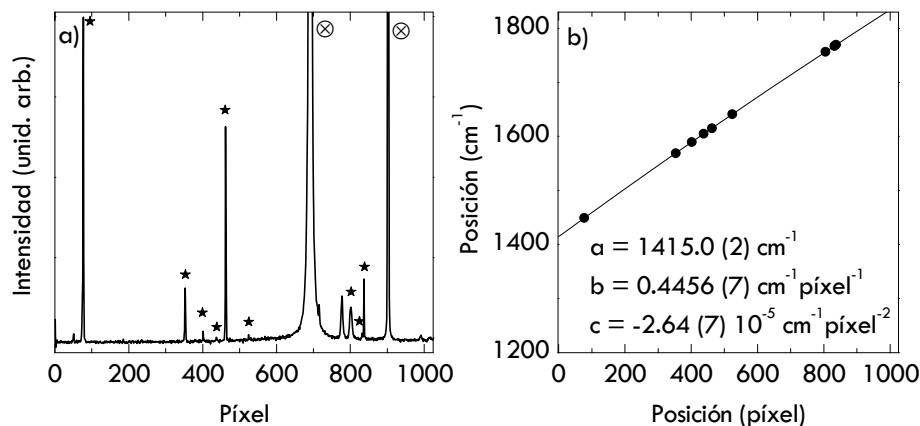


Figura 3.21. (a) Espectro de emisión del Neón medido con la red de 2400 líneas/mm y con $\lambda^* = 532.0 \text{ nm}$; mediante \star se señalan las líneas utilizadas en el calibrado y mediante \otimes las líneas saturadas. (b) Posición de las líneas de emisión del Neón en unidades de cm^{-1} en función de su posición en unidades de píxel. La línea continua representa el ajuste de los datos a un polinomio de segundo orden, con una desviación estándar de 0.017 cm^{-1} , cuyos parámetros están indicados.

Sustracción de la contribución de los yunques

Una vez calibrados los espectros se puede proceder al análisis de los mismos, salvo en aquellos casos en los que los espectros hayan sido medidos dentro de la celda de presión, en cuyo caso es necesaria una etapa previa de sustracción de la contribución de los yunques. Como hemos visto en la Sección 3.1, al medir una muestra que está contenida en la celda de presión, el espectro del yunque se registra simultáneamente con el de la muestra; en estos casos es necesario restar la contribución del yunque y obtener el espectro limpio de la muestra, con el que podremos proceder al análisis detallado en la Sección 3.3. Éste es quizás el paso más delicado de todo el tratamiento numérico de esta Tesis Doctoral; puesto que, una mala sustracción del espectro del yunque puede derivar en una importante variación de las intensidades de las bandas, sobretodo de aquellas de menor intensidad.

Esta sustracción de la contribución del yunque es más sencilla en el caso del zafiro, puesto que en la región espectral de interés este yunque únicamente presenta un ligero fondo de luminiscencia. No obstante, en ambos casos el primer requisito es disponer de un espectro del yunque medido en condiciones idénticas (de presión, resolución y rango de frecuencias Raman) a las de la muestra y de muy buena

relación señal/ruido, para minimizar lo máximo posible el ruido del espectro limpio, producto de la resta entre el espectro original y el espectro del yunque.

A continuación, ambos espectros, el original de la muestra y el del yunque, se trasladan a cero en el eje de ordenadas y se escalan. En el caso del zafiro este escalado es relativamente sencillo, únicamente hemos de hacer coincidir el fondo de luminiscencia de ambos espectros, tal y como se muestra en la Figura 3.22.

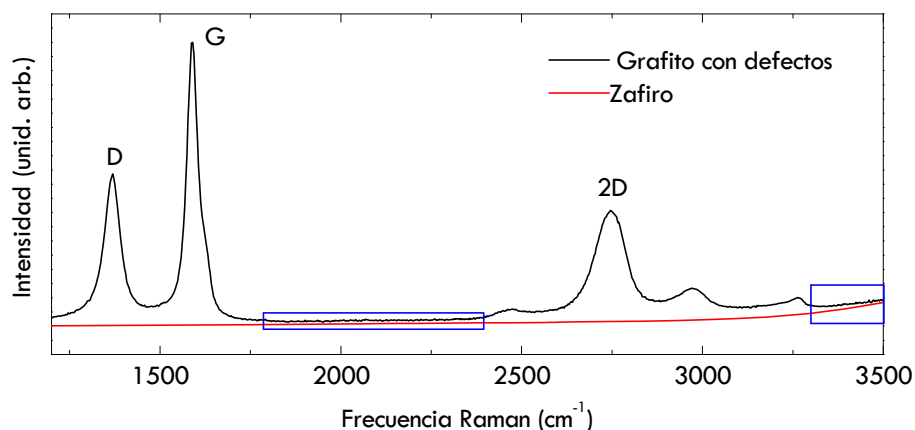


Figura 3.22. Espectro Raman original de la muestra y espectro de luminiscencia del zafiro. En azul se señalan las regiones de referencia para el escalado en intensidad.

Como vemos, el fondo de luminiscencia en el espectro del yunque debe ser ligeramente menos intenso, puesto que la caída Lorentziana de cada una de las contribuciones del espectro de la muestra hace que la línea base del espectro original no sea exactamente cero.

El escalado entre el espectro de la muestra y el del yunque de moissanita es algo más complejo; como vemos en la Figura 3.23, sólo una estrecha región, entre 1800 y 2200 cm^{-1} , aproximadamente, es exactamente de la misma intensidad. Cuando esto ocurre los sobretonos y bandas de combinación de la moissanita en el espectro del yunque tienen menor intensidad que en el de la muestra, debido a la presencia de la banda G del grafito en esa misma región espectral. Del mismo modo, alrededor de 1250 cm^{-1} tampoco ha de coincidir la intensidad de ambos espectros, puesto que a frecuencias ligeramente superiores aparece la banda D del grafito que hace que la línea base del espectro de la muestra aumente.

Normalmente es necesario rectificar el escalado una y otra vez hasta que el espectro limpio presente una línea base monótona; ésta suele ser la prueba de que la sustracción ha sido correcta, lo cual se confirma posteriormente con el análisis de la segunda derivada, del que hablaremos en la Sección 3.3. Como hemos dicho, un error en este proceso puede provocar ligeros cambios en las intensidades relativas de las bandas del grafito.

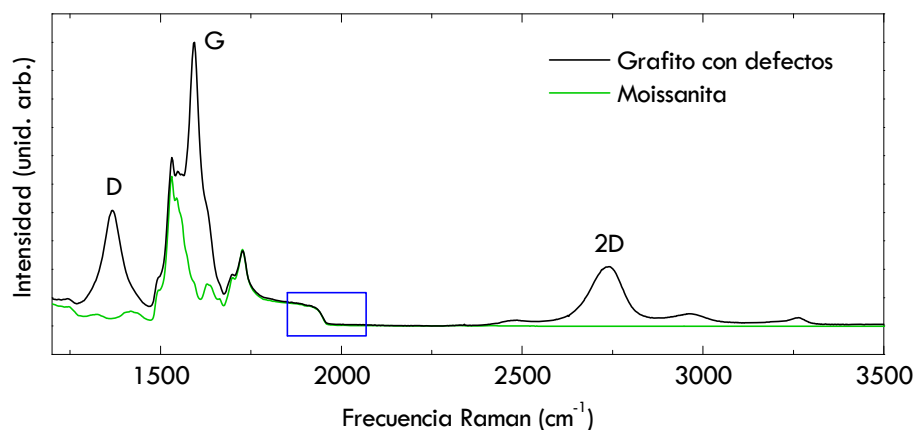


Figura 3.23. Espectro Raman original de la muestra y de la moissanita. En azul se señala la región de referencia para el escalado en intensidad.

Como veremos en el Capítulo 5, al analizar los resultados de esta Tesis Doctoral, comprobaremos que la sustracción del espectro de los yunques, incluso en el caso más complejo de la moissanita, fue llevada a cabo sin errores; puesto que, la banda D' del grafito con defectos, que aparece entre los sobretonos de la moissanita y con una intensidad muy inferior (como un pequeño hombro de la banda G) pudo observarse con claridad, y su variación con el estrés tanto de frecuencia como de anchura e intensidad proporcionó satisfactorios resultados. En la Figura 3.24 se muestran dos espectros limpios medidos dentro de celdas de moissanita y zafiro, verde y rojo, respectivamente; si comparamos ambos espectros en la región espectral en torno a 1650 cm^{-1} , donde la sustracción de la moissanita es crítica, se comprueba que la sustracción se ha llevado a cabo de manera correcta, puesto que no se ha modificado la forma de la caída de la banda G y, además, se observa claramente la banda D'.

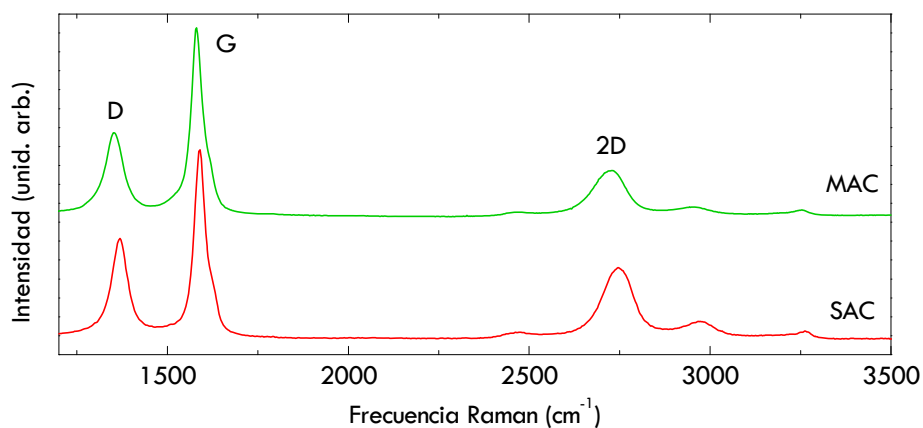


Figura 3.24. Espectros Raman limpios de la muestra, medidos dentro de las celdas de moissanita (verde) y zafiro (rojo).

Imagen Raman

Algunos de los equipos de espectroscopía Raman descritos en el Capítulo 2, en concreto el T64000, incorporan una plataforma micrométrica motorizada para la muestra que permite el movimiento en el plano XY. A través del software que controla el equipo podemos registrar espectros Raman en diferentes puntos de la muestra, dibujando previamente sobre ella un mapa de coordenadas, sin necesidad de mover la plataforma manualmente. Esta cuadrícula puede tener el tamaño deseado (dentro del intervalo de movimiento de la plataforma) y los intervalos de medida pueden ser de hasta 1 μm . Estos equipos permiten obtener las denominadas imágenes Raman mostradas en la Figura 3.25. Para hacer una de estas imágenes Raman el equipo registra espectros en cada uno de los puntos de la cuadrícula y después obtiene la relación de intensidades entre las dos regiones espectrales que se le indiquen.

En el caso de compuestos derivados del carbono estos experimentos resultan de gran interés; como demostramos a continuación, con dos ejemplos que reflejan la utilidad de esta novedosa aplicación de la espectroscopía Raman. Puesto que el espectro Raman del borde de una muestra de grafeno (así como del grafito) presenta una banda D muy intensa mientras que en un espectro tomado en el centro de esa misma muestra no aparece dicha banda, es posible obtener imágenes Raman, a partir de la relación de intensidades de las bandas D y G, parecidas a las que obtenemos mediante microscopía AFM,[37] como se demuestra en la Figura 3.25a, que nos informan del tamaño y de la forma de la muestra.

En el caso concreto del grafeno, esta técnica nos permite, además, conocer qué zonas de la muestra presentan una o más capas de grafeno, puesto que únicamente la monocapa presenta un espectro Raman con una banda 2D mucho más intensa que la banda G.[38] Por ello, una imagen Raman obtenida a partir de la relación de intensidades de las bandas G y 2D, como la mostrada en la Figura 3.25b, nos indica la zona de la muestra en la que podemos encontrar una monocapa de grafeno (región de color azul celeste). En estos dos ejemplos queda patente el poder de resolución de esta técnica en comparación con otras microscopías.

En esta Tesis Doctoral la técnica de la imagen Raman se emplea con el fin de evaluar los daños generados en muestras de grafito sometidas a grandes deformaciones de estrés a través de un análisis de la relación de intensidades de las bandas D y G, como veremos en el Capítulo 5.

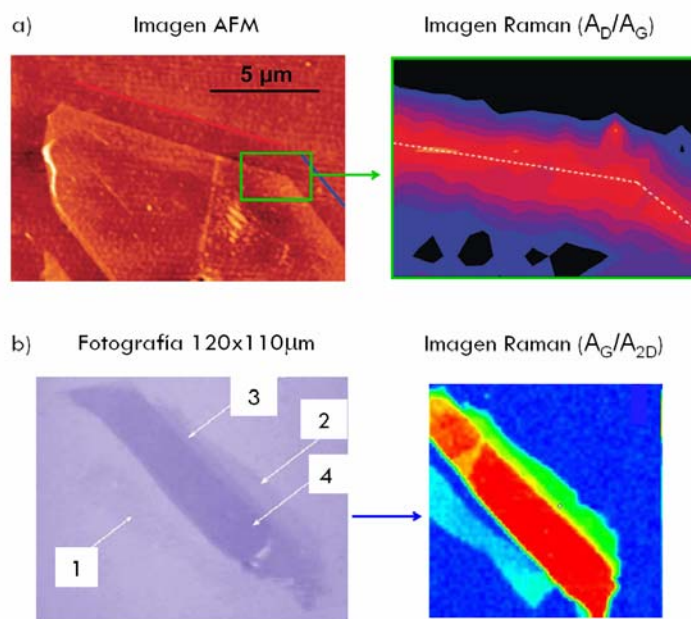


Figura 3.25. (a) Imagen AFM y Raman de una muestra de grafeno de varias capas, tomadas de la referencia [37]. (b) Fotografía 100x e imagen Raman de una muestra de grafeno de una a cuatro capas, tomadas de la referencia [39].

3.3. ANÁLISIS DE ESPECTROS. SEGUNDA DERIVADA Y ANÁLISIS DE PERFILES

El análisis de espectros Raman tiene como finalidad obtener información acerca de la frecuencia, anchura y área de sus bandas; para ello es necesario conocer el número de bandas o contribuciones de cada espectro, lo cual no siempre resulta evidente pues pueden existir bandas de poca intensidad próximas a bandas muy intensas, de manera que las primeras, al aparecer como un hombro de las segundas, no siempre se pueden detectar a simple vista. Una manera de conocer el número de contribuciones de un espectro es calcular sus derivadas. La primera derivada nos da una idea del número de contribuciones involucradas pero, como es habitual en espectroscopía, es la segunda derivada la que contiene la información relevante a la hora de analizar un determinado perfil de banda. Así, la segunda derivada nos permite, por un lado, determinar el número de contribuciones, pues cada una de ellas dará lugar a un mínimo, y, por otro lado, aproximar con gran precisión la frecuencia Raman del centro de la banda, a partir de la posición del mínimo en dicha función. Cuando las contribuciones Raman tienen un perfil Lorentziano sus derivadas primera y segunda toman la forma que se muestra en la Figura 3.26.

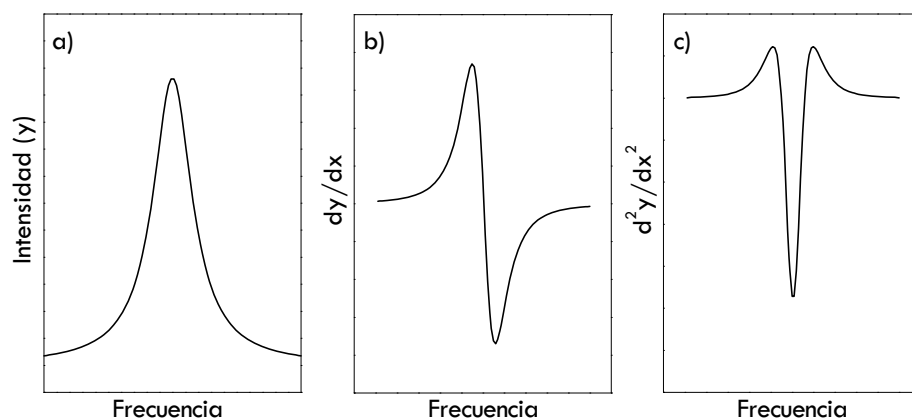


Figura 3.26. (a) Función Lorentziana, (b) primera derivada y (c) segunda derivada de la función.

Así pues, si calculamos la segunda derivada del espectro Raman del grafito podemos conocer el número y la posición de cada una de las contribuciones presentes en él, independientemente de su intensidad y de lo próximas en frecuencia que se encuentren unas de otras; siempre y cuando la resolución del espectro lo permita. En el caso en el que tenemos dos contribuciones de muy diferente intensidad pero muy próximas en frecuencia Raman se vuelve indispensable llevar a cabo este análisis puesto que únicamente a partir de la segunda derivada del espectro podemos diferenciar las contribuciones presentes bajo la envoltura de la banda. A modo de ejemplo, en la Figura 3.27 se muestra la suma de dos contribuciones Lorentzianas de las características mencionadas (separadas 20 cm^{-1} en frecuencia y con una relación de intensidades de un 3 %) y sus derivadas primera y segunda.

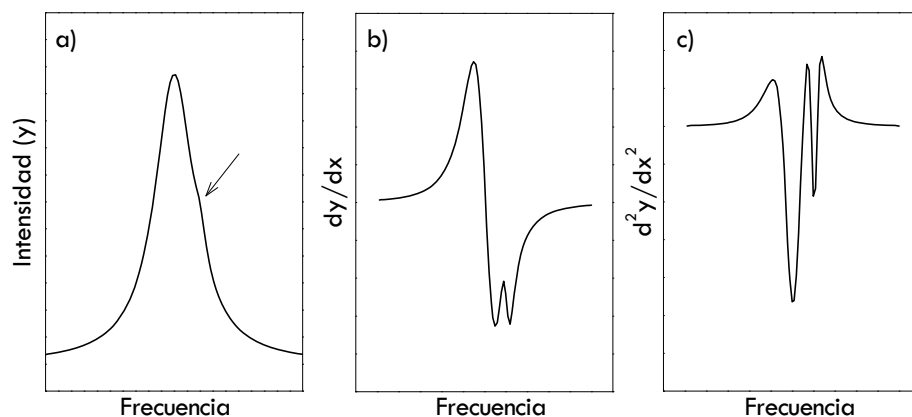


Figura 3.27. (a) Suma de dos funciones Lorentzianas (con una relación de intensidades del 3 %), (b) primera derivada y (c) segunda derivada de la función suma.

En el caso del grafito, usando tanto la red de menor resolución como la de mayor, con este tipo de análisis es posible diferenciar cada una de las contribuciones del espectro Raman de la muestra, salvo en el caso de las dos contribuciones de la banda 2D, las cuales no se aprecian con claridad cuando se hayan ensanchadas debido al efecto de la presión. En la Figura 3.28 se muestra un espectro Raman del grafito con defectos junto con su segunda derivada en la que se aprecian todas las contribuciones del espectro que se explicaron en el Capítulo 2.

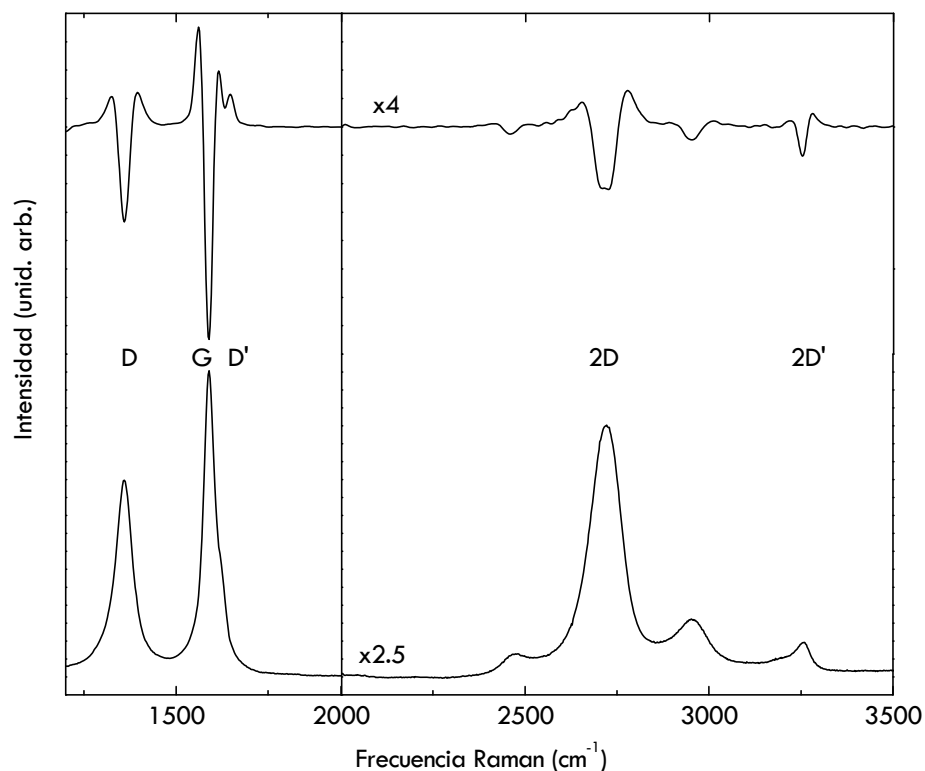


Figura 3.28. Espectro Raman del grafito con defectos. Sobre él se muestra la segunda derivada del espectro.

Como acabamos de mencionar, la segunda derivada no sólo nos permite conocer el número de contribuciones sino también la frecuencia Raman a la que aparecen, facilitando el posterior análisis de perfiles pues, una vez conocida la frecuencia, se puede llevar a cabo un ajuste del espectro condicionado. Es decir, se ajusta el espectro al número de contribuciones indicadas por la segunda derivada fijando la frecuencia de las bandas y obteniendo los valores de los demás parámetros.

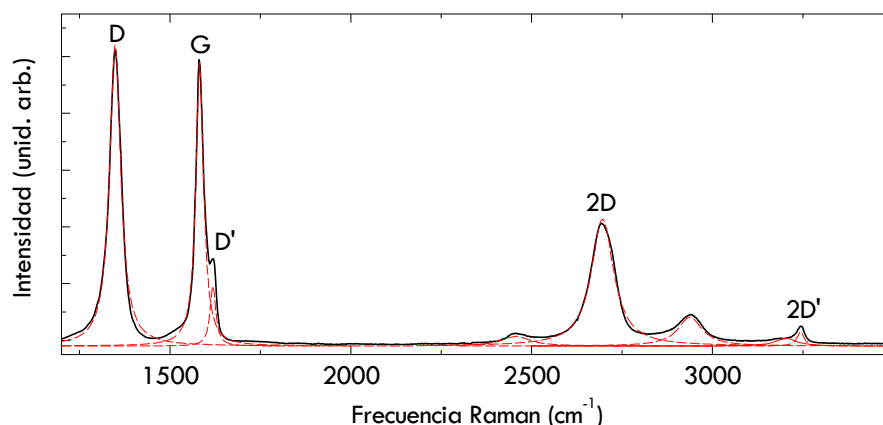


Figura 3.29. Espectro Raman del grafito con defectos ajustado a ocho contribuciones Lorentzianas.

En este trabajo hemos empleado el programa de ajuste GRAMNS y, por comodidad, se han analizado de manera independiente las bandas de primer y segundo orden. En la Figura 3.29 se muestra un espectro del grafito ajustado a ocho contribuciones Lorentzianas. Sólo cinco de estas contribuciones fueron descritas en el Capítulo 2, pero el análisis de la segunda derivada revela la existencia de tres contribuciones adicionales cuyo origen se encuentra, hoy en día, sujeto a controversia y se analizará en el Capítulo 5. El programa GRAMNS permite fijar todos los parámetros menos uno y proporciona información como la mostrada en la Tabla 3.3 para el espectro de la Figura 3.29. En ocasiones es necesario llevar a cabo más de un análisis de perfiles por cada espectro, fijando progresivamente cada parámetro al valor obtenido del ajuste anterior.

Tabla 3.3. Parámetros del ajuste del espectro Raman mostrado en la Figura 3.29 a ocho funciones Lorentzianas.

Banda	Frecuencia (cm ⁻¹)	Anchura (cm ⁻¹)	Área
D	1348.41	37.00	61.76
G	1582.25	25.44	39.96
D'	1618.75	18.80	6.29
---	2457.68	96.42	5.16
2D*	2696.10	73.98	52.12
---	2937.94	80.43	12.92
---	3203.28	70.00	3.00
2D'	3243.84	21.47	1.76

* Como decíamos, en espectros Raman de grafito con defectos y ensanchados por efecto de la presión no siempre es posible diferenciar las dos contribuciones de la banda 2D.

3.4. RESUMEN

- El empleo de celdas de diamante en la caracterización Raman de muestras de grafito, grafeno y nanotubos de carbono bajo presión ha impedido el estudio del comportamiento de la banda D, debido al solapamiento entre esta banda y la intensa señal del diamante a 1332.5 cm^{-1} . Además, el segundo orden del diamante y de los compuestos derivados del carbono es también coincidente en un amplio intervalo espectral.
- En esta investigación se han empleado yunques alternativos, de moissanita y zafiro, cuya dureza es ligeramente inferior y permiten alcanzar presiones máximas algo menores. Las señales provenientes de los yunques que aparecen en la región espectral de interés son de intensidad muy inferior a las de la muestra; por ello, la utilización de estos yunques ha permitido estudiar el espectro Raman del grafito en toda la región espectral. Pero para ello ha de llevarse a cabo una etapa previa de sustracción de la contribución de los yunques; ésta es una de las etapas más delicadas de todo el procedimiento experimental, pero conduce a resultados altamente reproducibles.
- Debido a la diversidad de resultados encontrada en estudios previos de nanotubos de carbono bajo presión, como consecuencia del empleo de diferentes medios transmisores de presión, los experimentos de esta investigación se han llevado a cabo en ausencia de medio transmisor, generándose condiciones no hidrostáticas en el interior de la celda de presión.
- Con el fin de aprovechar al máximo la resolución del espectrómetro, en este trabajo se ha calibrado cada uno de los espectros registrados, empleando para ello las líneas de emisión de una lámpara de neón.
- En el tratamiento de los espectros Raman se ha combinado un estudio de la segunda derivada con el análisis de perfiles comúnmente empleado, con el fin de identificar el número de contribuciones presentes en el espectro y de obtener la frecuencia Raman de cada una de ellas.

3.5. REFERENCIAS

- [1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1946/bridgman-bio.html
- [2] A. Jayaraman, Diamond Anvil Cell and High-Pressure Physical Investigations, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).
- [3] A. Jayaraman, Ultrahigh Pressures, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
- [4] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E. N. Bunting, Infrared Studies in the 1- to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **63A**, 55 (1959).
- [5] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, Hydrostatic Limits in Liquids and Solids to 100 kbar, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- [6] R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, S. D. Jacobsen, Effective Hydrostatic Limits of Pressure Media for High-Pressure Crystallographic Studies, *J. Appl. Cryst.* **40**, 26 (2007).
- [7] S. Klotz, J. C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, Hydrostatic Limits of 11 Pressure Transmitting Media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 075413 (2009).
- [8] H. K. Mao, P. M. Bell, Observations of Hydrogen at Room Temperature (25°C) and High Pressure (to 500 Kilobars), *Science* **203**, 1004 (1979).
- [9] P. M. Bell, H. K. Mao, Degrees of Hydrostaticity in He, Ne, and Ar Pressure-Transmitting Media, *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **80**, 404 (1981).
- [10] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence, *Science* **176**, 284 (1972).
- [11] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, Calibration of the Pressure Dependence of the R1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [12] G. J. Piermarini, S. Block, Ultrahigh Pressure Diamond-Anvil Cell and Several Semiconductor Phase Transition Pressures in Relation to the Fixed Point Pressure Scale, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 973 (1975).
- [13] B. A. Weinstein, G. J. Piermarini, Raman Scattering and Phonon Dispersion in Si and GaP at Very High Pressure, *Phys. Rev. B* **12**, 1172 (1975).
- [14] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen, Graphite under Pressure: Equation of State and First-order Raman Modes, *Phys. Rev. B* **39**, 12598 (1989).
- [15] J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, G. A. Kourouklis, Pressure Screening in the Interior of Primary Shells in Double-Wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B* **71**, 125404 (2005).

- (2005).
- [16] J. A. Xu, H. K. Mao, R. J. Hemley, The Gem Anvil Cell: High-Pressure Behaviour of Diamond and Related Materials, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11549 (2002).
 - [17] E. del Corro, J. González, M. Taravillo, E. Flahaut, V. G. Baonza, Raman Spectra of Double-Wall Carbon Nanotubes under Extreme Uniaxial Stress, *Nano Lett.* **8**, 2215 (2008).
 - [18] P. Loubeyre, F. Occelli, R. LeToullec, Optical Studies of Solid Hydrogen to 320 GPa and Evidence for Black Hydrogen, *Nature* **416**, 613 (2002).
 - [19] A. L. Ruoff, H. Xia, H. Luo, Y. K. Vohra, Miniaturization Techniques to Obtaining Static Pressures Comparable to the Pressure at the Center of the Earth: X-Ray Diffraction at 416 GPa, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3830 (1990).
 - [20] A. L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, The Effect of a Tapered Aperture on X-Ray Diffraction from a Sample with a Pressure Gradient: Studies on Three Samples with a Maximum Pressure of 560 GPa, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 4342 (1992).
 - [21] J. A. Xu, H. K. Mao, Moissanite: a Window for High-Pressure Experiments, *Science* **290**, 783 (2000).
 - [22] J. A. Xu, H. K. Mao, R. J. Hemley, E. Hines, The Moissanite Anvil Cell: a New Tool for High-Pressure Research, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11543 (2002).
 - [23] J. Xu, J. Yen, Y. Wang, E. Huang, Ultrahigh Pressures in Gem Anvil Cells, *High Press. Res.* **15**, 127 (1996).
 - [24] G. H. Watson Jr., W. B. Daniels, C. S. Wang, Measurements of Raman Intensities and Pressure Dependence of Phonon Frequencies in Sapphire, *J. Appl. Phys.* **52**, 956 (1981).
 - [25] www.sapphireengineering.com, www.idex-hs.com
 - [26] www.roditi.com
 - [27] <http://www.2spi.com/>
 - [28] A. F. Goncharov, Graphite at High Pressures: Amorphization at 44 GPa, *High Press. Res.* **8**, 607 (1992).
 - [29] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation Compounds of Graphite, *Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
 - [30] P. Puech, E. Flahaut, A. Sapelkin, H. Hubel, D. J. Dunstan, G. Landa, W. S. Bacsa, Nanoscale Pressure Effects in Individual Double-Wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B* **73**, 233408 (2006).
 - [31] T. Werninghaus, Micro-Raman Spectroscopy Investigation of Hard Coatings,

Tesis Doctoral (1997).

- [32] G. E. Jellison Jr., J. D. Hunn, Ho Nyung Lee, Measurement of Optical Functions of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in the Visible, *Phys. Rev. B* **76**, 085125 (2007).
- [33] A. B. Djuricic, E. H. Li, Optical Properties of Graphite, *J. Appl. Phys.* **85**, 7404 (1999).
- [34] A. Borghesi, G. Guizzetti, Handbook of Optical Constants of Solids II, Eds. E. D. Palik, Academic, New York (1991).
- [35] J. Daniels, C. V. Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, Optical Constants of Solids by Electron Spectroscopy, Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin, **54**, 126 (1970).
- [36] www.nist.gov
- [37] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko, A. C. Ferrari, Raman Spectroscopy of Graphene Edges, *Nano Lett.* **9**, 1433 (2009).
- [38] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res.* **1**, 273 (2008).
- [39] www.azonano.com, www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=2238

4. COMPORTAMIENTO DE LOS YUNQUES BAJO COMPRESIÓN AXIAL

En este capítulo analizaremos el comportamiento de los yunques bajo compresión axial, habiéndose utilizado zafiro y moissanita, como ya se ha comentado en otros capítulos de esta tesis. La inclusión de este capítulo responde a varias razones. Por una parte, el tipo de experimentos que se han llevado a cabo es bastante infrecuente en el ámbito de las técnicas de yunque y debemos reconocer que nuestros resultados siempre han generado cierta controversia en los diferentes foros donde se han presentado. En concreto, dos han sido siempre los aspectos más discutidos: la concreción de las condiciones de no-hidrostaticidad generados en este tipo de experimentos y la estimación del estrés efectivo al que queda sometida la muestra. Cabe decir que son muy pocos los estudios que se dedican a esta temática y los pocos que existen han utilizando, en general, yunques de diamante para generar la presión. Conviene resaltar que el paso desde el sistema cúbico, como es el diamante, al hexagonal introduce algunas particularidades que no siempre significan una mayor complejidad; más bien al contrario, pues la disminución de simetría permite disponer de un mayor número de resultados experimentales para contrastar los modelos teóricos utilizados. Por todo ello, creemos que merece la pena presentar la metodología a seguir de forma pormenorizada. Por otra parte, nuestra decisión ofrece la oportunidad de estudiar el comportamiento elástico de dos materiales por sí mismos interesantes, el zafiro y la moissanita.

Como se comprobará, el análisis previo del comportamiento de los yunques proporciona el bagaje interpretativo adecuado para acometer el estudio de nuestro sistema, el grafito. Pensamos que los resultados contenidos en este capítulo aportan información muy valiosa para futuros experimentos y que deben tener una importante repercusión en el campo de las altas presiones.

4.1. CARACTERIZACIÓN RAMAN DE LOS YUNQUES

Como se ha mencionado anteriormente, la singularidad de los experimentos de este trabajo hace necesario conocer las condiciones de estrés a las que se somete a la muestra y, por tanto, analizar previamente el comportamiento de los yunques al ser sometidos a estrés. Los yunques empleados para ejercer presión en este trabajo son la moissanita, fundamentalmente, y el zafiro. Detallamos aquí los espectros Raman de estas gemas que ya fueron mostrados en el Capítulo 3.

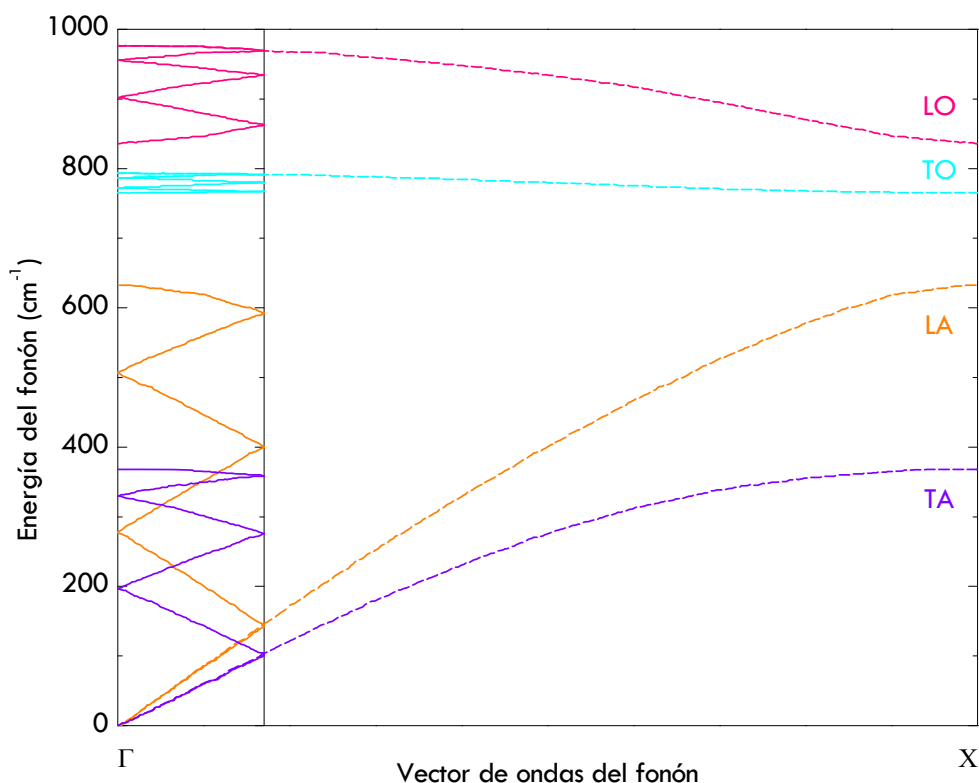


Figura 4.1. Curvas de dispersión de fonones del 3C- SiC (líneas discontinuas) y del 6H-SiC (líneas continuas), tomado de la referencia [1].

Como se comentó en el Capítulo 3, existe un gran número de politipos del carburo de silicio, dependiendo de la secuencia de apilamiento de los planos Si-C a lo largo del eje c . Para obtener las curvas de dispersión de los politipos del SiC se emplea la siguiente aproximación: puesto que la celda unidad de un politipo nH es n veces la celda unidad del 3C-SiC, unidad más pequeña del SiC, las curvas de dispersión de fonones se obtienen “doblado” n veces las curvas de dispersión del 3C-SiC en la dirección $\Gamma-X$; de ahí que, a las curvas resultantes se las denomine curvas de “fonones doblados”. En la Figura 4.1 se muestran las curvas de fonones resultantes para el 6H-SiC, al que pertenecen los yunques de moissanita empleados. [1] Este politipo presenta 36 (3N) ramas fonónicas de las que tres son acústicas y 33 ópticas. Estas últimas, a su vez, pueden clasificarse en ópticas y cuasi-acústicas, según provengan de las ramas ópticas o acústicas del 3C-SiC. Todos ellos se recogen en la Tabla 4.1, en la que se indica su actividad. Los modos activos en Raman consisten en modos de simetría E_1 y E_2 en el plano y A_1 fuera del plano; [2] de estos, los más intensos son los modos ópticos, en concreto los centrados a 767, 789 y 965 cm^{-1} , que se conocen como TO^W , TO^Γ , LO. En la Figura 4.2 se muestra un espectro Raman de la moissanita en todo el intervalo de frecuencias y en él se pueden apreciar tanto estas bandas intensas como algunos de los modos cuasi-acústicos y los sobretonos y bandas de combinación.

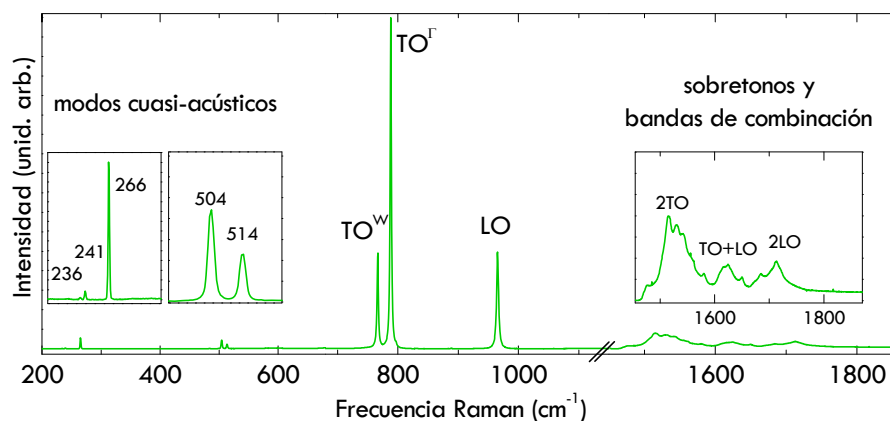


Figura 4.2. Espectro Raman de la moissanita medido a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0$ nm.

Tabla 4.1. Fonones de la moissanita, SiC politipo 6H, tomados de la referencia [2]. Algunos valores de frecuencia se han obtenido de la Figura 4.1.

Fonón (cm ⁻¹)	Tipo	Simetría	Actividad
0	Cuasi-acústico en el plano (TA)	E ₁	Raman/IR
145, 150		2 E ₂	Raman
236, 241		2 E ₁	Raman/IR
266		E ₂	Raman
0	Cuasi-acústico fuera del plano (LA)	A ₁	Raman/IR
277		2 B ₁	×
504, 514		2 A ₁	Raman/IR
632		B ₁	×
797	Óptico en el plano (TO)	E ₁	Raman/IR
789		2 E ₂	Raman
777, 769		2 E ₁	Raman/IR
767		E ₂	Raman
965	Óptico fuera del plano (LO)	A ₁	Raman/IR
956		2 B ₁	×
884, 889		2 A ₁	Raman
836		B ₁	×

Como podemos observar en la Figura 4.2, la zona de los sobretonos y bandas de combinación es compleja (sobretudo para los politipos nH) y presenta un gran número de contribuciones. Mediante estudios de espectroscopía infrarroja [3] se observó que en esta región espectral están presentes los sobretonos de los fonones ópticos TO y LO, pasando por sus bandas de combinación. Existen medidas de

espectroscopía Raman a alta presión para el politipo 3C[4] en las que se propone una asignación similar pero se especifica, además de las ramas de fonones involucradas, la zonas del espacio recíproco en las que se da la vibración. Este tipo de estudios no existen hoy en día para el politipo 6H y la información existente es controvertida.[5,6] Por simplicidad, en este trabajo usaremos la asignación de la referencia [3] que se resume en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Asignación de los sobretonos y bandas de combinación de la moissanita de acuerdo con diferentes fuentes bibliográficas.

Referencia	Politipo	1516 cm^{-1}	1624 cm^{-1}	1712 cm^{-1}
[3]	6H	2TO	TO+LO	2LO
[4]	3C	2TO(X)	TO(L)+LO(L)	2LO
[5]	6H	2TO(L)	2TO(Γ)	
[6]	4H-6H	2TO(L)	TO+LO	2LO(M)

En cuanto al zafiro, como dijimos en el Capítulo 3, lo que se emplean son yunques de corindón transparente. Dado que el corindón presenta dos moléculas de Al_2O_3 en su celda unidad, tiene 30 modos vibracionales,[7] cuyas curvas de fonones, en la dirección Γ -Z, se muestran en la Figura 4.3, separadas en las tres representaciones irreducibles del grupo de simetría del corindón en dicha dirección.[8]

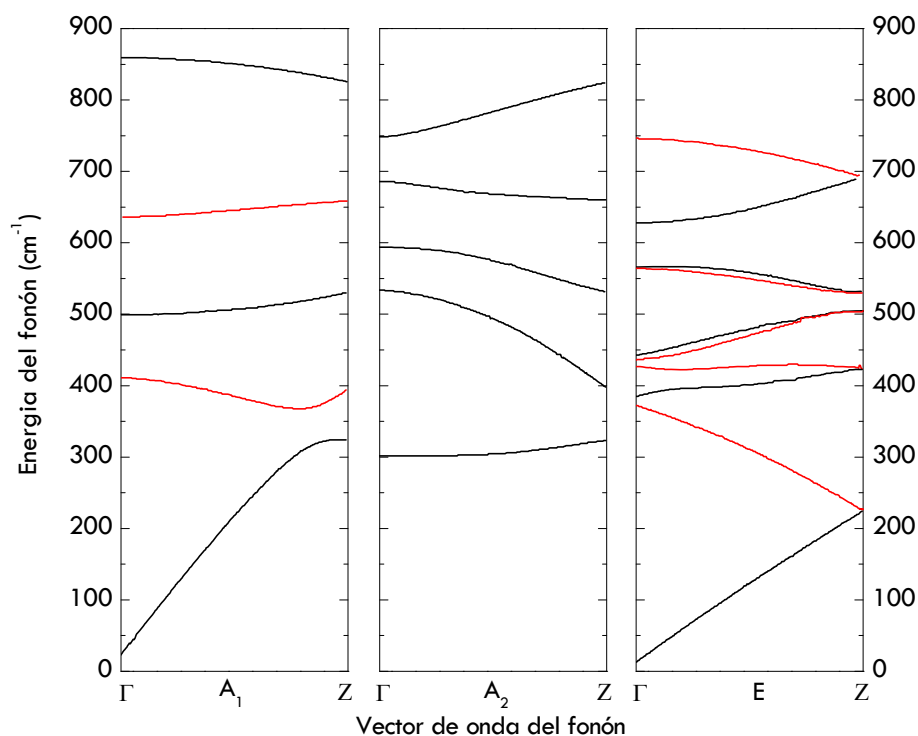


Figura 4.3. Dispersión de fonones del corindón, tomado de la referencia [8].

Tabla 4.3. Fonones del corindón (en cm^{-1}), tomados de las referencias [7-9].

Fonón (cm^{-1})	Simetría	Actividad	Fonón (cm^{-1})	Simetría	Actividad
417.4	A_{1g}	Raman	301.5	A_{2g}	\times
644.6			536.4		
378.7	E_g	Raman	747.5	E_u	IR
430.2			388		
448.7			480		
576.7			625		
750.0			900		
594.4	A_{1u}	\times	512	A_u	IR
687.8			871		

De estos 30 modos vibracionales, 27 corresponden a los fonones ópticos que se resumen en la Tabla 4.3; puesto que la celda unidad tiene centro de inversión, los modos activos en Raman no lo son en IR, y viceversa. Los siete modos activos en Raman, de simetría A_{1g} y E_g , indicados en rojo en la Figura 4.3, se muestran en la Figura 4.4a, donde aparecen a frecuencias ligeramente diferentes a las de la Tabla 4.3. Como empleamos yunques de corindón transparente la concentración de impurezas de cromo (III) es muy pequeña, pero suficiente para que estas gemas presenten luminiscencia, cuyas bandas más intensas se conocen como líneas R_2 y R_1 del rubí y aparecen a 694.29 y 692.84 nm, tal y como vemos en la. Figura 4.4b.

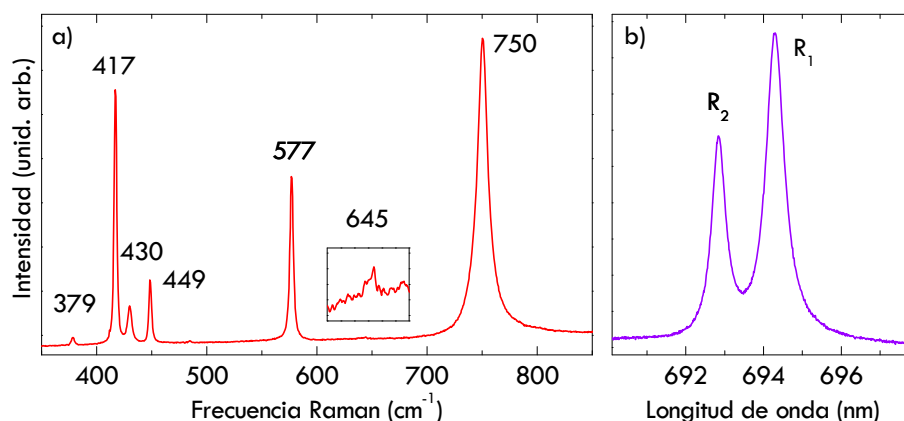


Figura 4.4. (a) Espectro Raman del zafiro medido a presión atmosférica y con $\lambda^* = 532.0$ nm. (b) Espectro de luminiscencia del zafiro medido a presión atmosférica.

Como se comentó en el Capítulo 3, la luminiscencia del rubí es la escala de presión más aceptada en la comunidad de alta presión; en nuestro caso, como veremos a continuación, es de especial interés puesto que el desdoblamiento de las dos bandas más intensas (R_2 y R_1) da información del estrés al que está sometido un yunque de zafiro. Recordadas las contribuciones más importantes de los espectros

Raman de ambas gemas continuaremos estudiando su comportamiento bajo estrés.

4.2. COMPORTAMIENTO DE LOS YUNQUES EN SUPERFICIE

El primer aspecto que es necesario conocer es el comportamiento de los yunques en condiciones de estrés semejantes a las condiciones en que se han llevado a cabo los experimentos con muestra de esta investigación, que han sido descritos en el Capítulo 3. A partir de este estudio vamos a ser capaces de definir como son dichas condiciones y de hacer una estimación del estrés al que se somete la muestra, puesto que, como también se ha mencionado, en nuestros experimentos no es posible el uso de sensores de presión. Por ello, el comportamiento del propio yunque se va a utilizar para conocer las condiciones de estrés; de manera que, como es la superficie de la punta del yunque lo que está en contacto con la muestra, lo primero que vamos a analizar es el comportamiento de dicha superficie.

Para estos experimentos se diseñó una celda de alta presión en la que se dispuso un yunque de moissanita enfrentado directamente a uno de zafiro, tal y como vemos en la Figura 4.5a. En esta figura, los yunques (ambos orientados a lo largo de la dirección axial) están ligeramente separados pero al aumentar la presión éstos entran totalmente en contacto, tal y como se muestra en la Figura 4.5b, donde se aprecian los anillos de interferencia que indican la superficie de contacto entre los yunques. Este montaje nos permitió estudiar el comportamiento de ambos yunques simultáneamente.

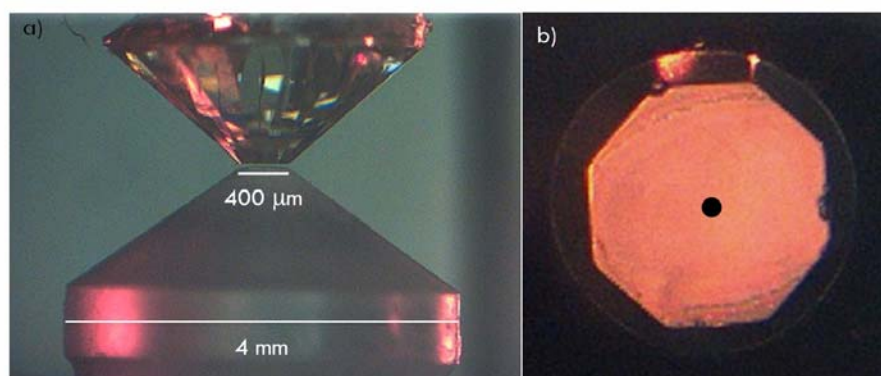


Figura 4.5. (a) Vista lateral de la celda de presión compuesta por un yunque de zafiro (inferior) y uno de moissanita (superior). (b) Vista frontal de la celda a través del zafiro; el círculo negro indica la región en la que se registraron los espectros.

Se llevaron a cabo varios experimentos; el primero de ellos (EXP1) se desarrolló en varias etapas. En una primera etapa de este experimento se aumentó progresivamente la presión por medio de los tornillos pasantes de la celda, hasta alcanzar un estrés de unos 6 GPa aproximadamente, y en cada aumento de presión se midieron espectros Raman de alta resolución y el espectro de luminiscencia del zafiro en el centro de contacto de los yunques, esto es, en el punto

señalado en la Figura 4.5b. El primer objetivo de este experimento fue conocer el comportamiento de los yunques de zafiro en condiciones de estrés no-hidroestático; puesto que, como vamos a ver, será la referencia de todo nuestro análisis posterior, tanto de los yunques de moissanita como de las muestras de grafito. Dicho análisis es, por tanto, de importancia fundamental en esta Tesis Doctoral y se llevará a cabo de la forma más exhaustiva y pormenorizada posible.

Antes de analizar nuestros resultados conviene hacer un breve repaso del trabajo previo encontrado en la literatura para el zafiro. Shin y col. [10] estudiaron el efecto de la compresión uniaxial, hasta valores de estrés de 0.9 GPa, en el espectro Raman del zafiro. En el caso de las bandas de simetría A_{1g} dicho estrés se aplicó a lo largo de las direcciones Z (σ_z) y X (σ_x) y se observó un comportamiento diferente en cada caso, tal y como se muestra en la Figura 4.6. La banda A_{1g} centrada a 417 cm^{-1} se desplaza en frecuencia únicamente cuándo el estrés, tanto en tensión como en compresión, se aplica a lo largo de la dirección Z, y al contrario ocurre con la otra banda A_{1g} centrada a 645 cm^{-1} .

Este resultado es fundamental, pues indica que σ_z puede determinarse directamente a partir del desplazamiento Raman de la banda A_{1g} a 417 cm^{-1} ; ninguna otra banda será válida a tal efecto, pues su variación de frecuencia estará afectada por componentes de estrés a lo largo de las direcciones X e Y así como por componentes de cizalla. Cabe decir que esta circunstancia es afortunada, pues nos proporciona la referencia buscada. A partir de medidas similares a las mostradas en la Figura 4.6 para todas las bandas activas en Raman del zafiro, Shin y col. obtuvieron los valores de las pendientes ($d\omega/d\sigma$) que se recogen en las primeras columnas de la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de las pendientes ($d\omega/d\sigma$) (en $\text{cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$) para los fonones activos en Raman del zafiro (en cm^{-1}) en diferentes condiciones de presión/tensión, tomados de la literatura. Los valores indicados como hidroestáticos para la referencia [10] se han obtenido a partir de la siguiente expresión: $2(d\omega/d\sigma_x) + (d\omega/d\sigma_z)$.

	X	Ref. [10]		Ref. [7] hidroestático	Ref. [11] hidroestático	Ref. [12] Z
		Z	hidroestático			
379	1.08	0.098	2.26	1.37	1.335	-1.05
417	-0.003	1.69	1.69	2.11	1.703	-1.88
430	0.925	-0.093	1.76	2.95	2.794	-1.22
449	0.803	-0.652	0.95	1.66		
577	1.31	0.182	2.80	2.77	2.760	-0.60
645	2.48	-0.014	4.94		3.481	0.00
750	1.22	0.093	2.53	4.80	4.218	-1.64

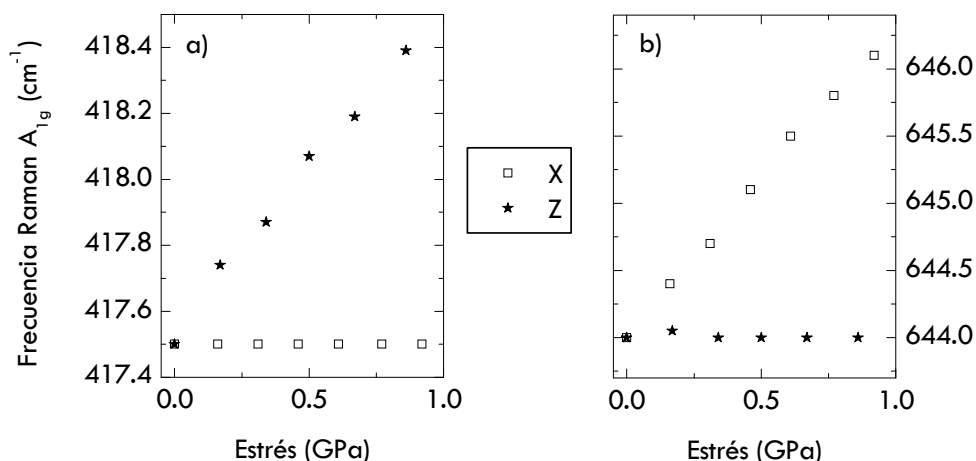


Figura 4.6. Frecuencia de los fonones A_{1g} del zafiro en función de la compresión uniaxial a lo largo de las direcciones Z y X, tomado de la referencia [10].

Para un material como el corindón (grupo puntual D_{3d}) la variación con el estrés de las frecuencias Raman se puede describir mediante las siguientes expresiones:

$$A_{1g} \quad \Delta\omega = [2 e S_{13} + f S_{33}] \sigma_z \quad \text{Ecuación 4-1}$$

$$A_{1g} \quad \Delta\omega = [e (S_{11} + S_{12}) + f S_{13}] \sigma_x \quad \text{Ecuación 4-2}$$

$$E_g \quad \Delta\omega = [2 a S_{13} + b S_{33}] \sigma_z \quad \text{Ecuación 4-3}$$

$$E_g \quad \Delta\omega = [a (S_{11} + S_{12}) + b S_{13}] \sigma_x \pm [c (S_{11} - S_{12}) + 0.5 d S_{14}] \sigma_x \quad \text{Ecuación 4-4}$$

donde $\Delta\omega$ es la diferencia en frecuencia respecto al valor de referencia cuando el estrés es nulo. Las variables a-f representan los denominados potenciales de deformación y los S_{ij} son los coeficientes elásticos conformes.[13] Estos últimos han sido medidos para el zafiro con gran precisión por diferentes autores y en la Tabla 4.5 se recogen los valores obtenidos por Tefft y col.[14]

Tabla 4.5. Coeficientes elásticos conformes (en 10^{-3} GPa^{-1}) del corindón a una temperatura de 300 K, tomados de la referencia [14].

S_{11}	S_{33}	S_{44}	S_{12}	S_{13}	S_{14}
2.353	2.169	6.942	-0.716	-0.368	0.491

Así, Shin y col. a partir de las ecuaciones 4-1 a 4-4, con los valores de sus pendientes y estos valores de los coeficientes S_{ij} obtuvieron los potenciales de deformación que se recogen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Potenciales de deformación (en cm^{-1}) para cada uno de los fonones activos en Raman del zafiro (en cm^{-1}), tomados de la referencia [10].

Fonón	a	b	c	d	e	f
379	-725	-291	-183	-163		
417					-188	-844
430	-601	-161	196	-133		
449	-458	145	16	17		
577	-885	-384	132	10		
645					-1637	-549
750	-817	-320	-35	99		

Posteriormente Watson y col. y Xu y col. estudiaron el comportamiento de estos fonones bajo presión hidrostática.[7,11] Estos resultados se muestran en la Figura 4.7a y las pendientes obtenidas del análisis de estos autores también se han recogido en la Tabla 4.4. Las diferencias encontradas entre ambos trabajos se explican en parte porque Xu y col. alcanzaron presiones muy superiores a las de Watson y col. (20 y 1 GPa respectivamente) y los resultados presentan una ligera curvatura a partir de aproximadamente 10 GPa.

Finalmente Jia y Yen llevaron a cabo un experimento sobre fibras de zafiro en tensión.[12] Estos resultados se han comparado en la Figura 4.7b y en la Tabla 4.4 con las pendientes obtenidas por Shin y col. Como podemos observar, ambos resultados sólo coinciden para aquellos fonones con simetría A_{1g} ; por lo tanto, únicamente las pendientes obtenidas por Shin y col. para estos fonones son correctas y, consecuentemente, sólo son fiables los potenciales de deformación calculados a partir de éstas, es decir, los potenciales e y f.

A la vista de estos resultados previos se concluye que es posible utilizar el desplazamiento del fonón A_{1g} centrada a 417 cm^{-1} , al que denominaremos en adelante fonón A_{1g} , para obtener σ_z , puesto que este fonón es sensible únicamente al estrés aplicado a lo largo de la dirección Z. Como vemos, pese a que cada uno de los trabajos se ha llevado a cabo en condiciones muy diferentes, el valor de $(d\omega/d\sigma)$ para este fonón es muy semejante; por ello tomaremos el valor medio del mismo, $(1.9 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$.

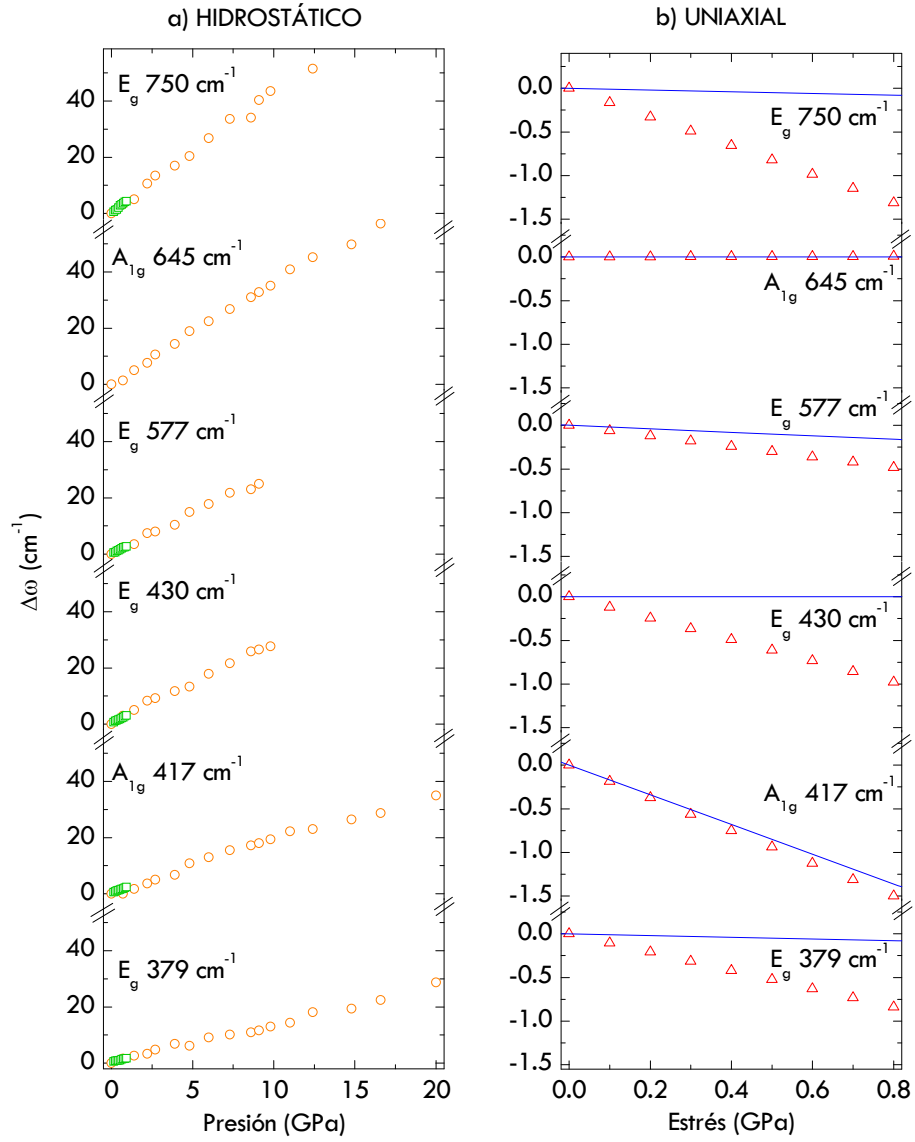


Figura 4.7. (a) Variación de la frecuencia Raman ($\Delta\omega$) frente a la presión hidrostática, tomadas de las referencias [7] (\square) y [11] (\circ). (b) Variación de la frecuencia Raman ($\Delta\omega$) frente a la tensión a lo largo de la dirección Z, tomada de la referencia [12] (\triangle). Las líneas azules representan las pendientes, cambiadas de signo, tomadas de la referencia [10] (compresión uniaxial a lo largo de Z).

Habida cuenta de la diversidad de resultados disponibles y de las posibles incertidumbres en la determinación de la presión/tensión de los diferentes experimentos, pensamos que es un resultado aceptable para nuestros intereses. Así pues, a partir de este momento, se calculará el estrés a lo largo de la dirección Z de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\sigma_z \text{ (GPa)} = \Delta\omega_{A1g} \text{ (cm}^{-1}\text{)} / 1.9 \text{ (cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}\text{)} \quad \text{Ecuación 4-5}$$

donde $\Delta\omega_{A1g} = \omega_{A1g}(\sigma_z) - 417.33 \text{ cm}^{-1}$.

Volviendo a nuestro experimento EXP1, en la Figura 4.8 se muestran algunos de los espectros obtenidos en la primera etapa del mismo para diferentes valores de estrés. Como podemos observar, se registraron en cuatro regiones espectrales diferentes con una precisión mayor de 1.5 cm^{-1} , suficiente para nuestros propósitos. La primera región espectral comprende desde 200 hasta 600 cm^{-1} y en ella aparecen bandas Raman tanto de la moissanita (en verde) como del zafiro (en rojo), puesto que estamos midiendo en la interfase de ambos materiales; en la siguiente región espectral, de 700 a 1150 cm^{-1} , aparecen principalmente los fonones ópticos de la moissanita; en la tercera región espectral medida, 1450 - 1850 cm^{-1} , se observa el perfil característico de los sobretonos y bandas de combinación de la moissanita; por último, en la cuarta región espectral, de 691 a 697 nm , se muestra la luminiscencia del yunque de zafiro (en violeta).

Resulta evidente el cambio en las intensidades relativas de las contribuciones Raman del zafiro y de la moissanita a lo largo del experimento; este cambio se debe a que dichas intensidades son muy sensibles a cualquier pequeña variación en el enfoque sobre la interfase de ambos materiales. Este resultado es admisible si tenemos en cuenta que contamos con una reproducibilidad espacial de $1 \text{ }\mu\text{m}$ y que se produce una cierta deformación de los yunques durante la compresión. Dado que nuestro objetivo es determinar con precisión las frecuencias y las anchuras de las bandas, esta circunstancia no afectará a nuestros resultados.

Como puede observarse a simple vista, tanto los fonones del zafiro como los de la moissanita aumentan en frecuencia a medida que incrementamos σ_z . En la Figura 4.9 se representa la frecuencia de las contribuciones correspondientes al yunque de zafiro (Raman y luminiscencia) en función de σ_z . Podemos observar como las frecuencias de las contribuciones Raman muestran desviaciones respecto de un comportamiento lineal a partir de unos 2 GPa , aproximadamente. Esta observación sugiere la aparición de componentes de cizalla; no obstante, la presencia de estos componentes no parece afectar significativamente a las bandas de luminiscencia del zafiro (ni como veremos más adelante al Raman de primer orden de la moissanita, Figura 4.11). Por ello, para obtener las pendientes de las frecuencias respecto a σ_z (véase la Tabla 4.7) utilizaremos únicamente los resultados en ausencia de cizalla, salvo en aquellas bandas cuya frecuencia no se vea afectada; para estas últimas, las pendientes calculadas incluyen todas las frecuencias medidas con el fin de mejorar la significación estadística de las mismas.

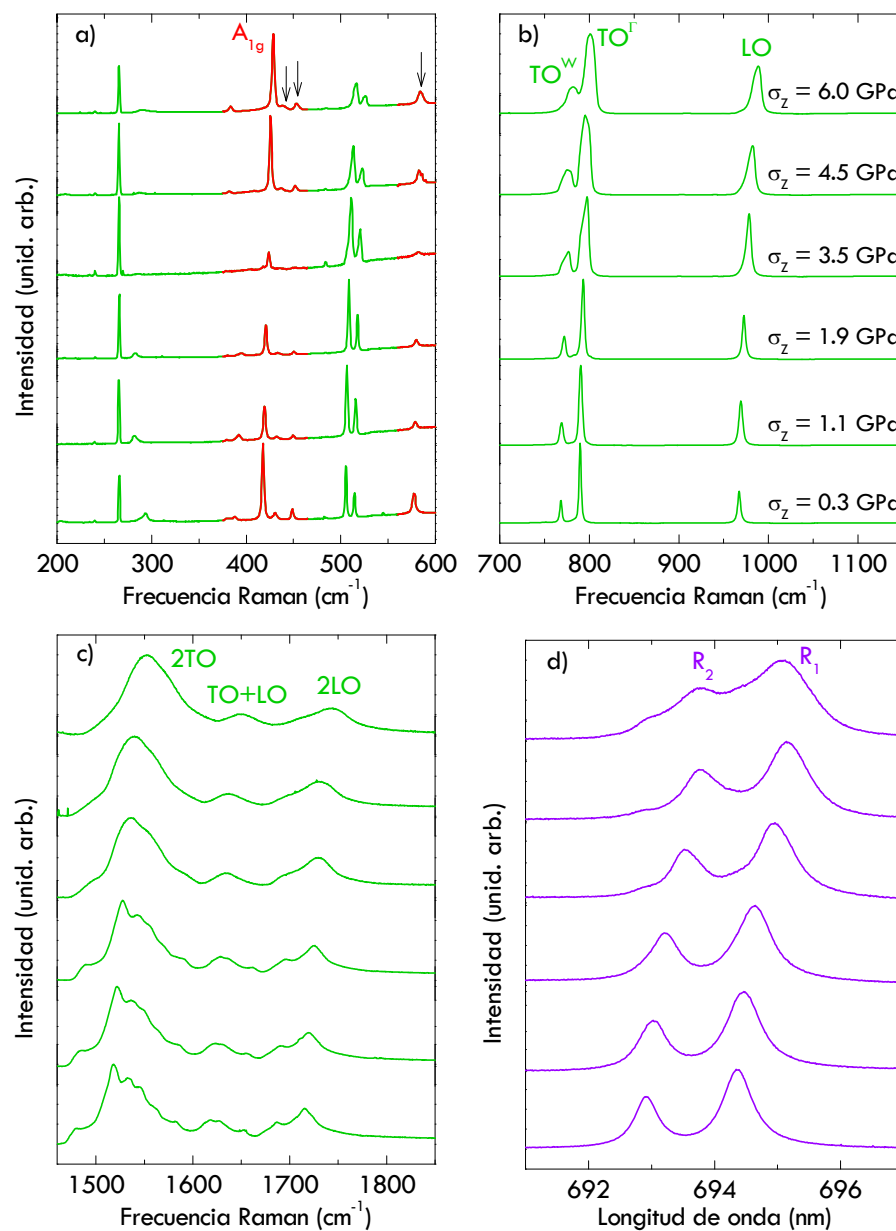


Figura 4.8. (a), (b) y (c) Espectros Raman de zafiro (rojo) y moissanita (verde) a diferentes valores de estrés medidos en la interfase de ambos yunques. (d) Espectros de luminiscencia del zafiro medidos en el mismo punto que los espectros Raman mostrados.

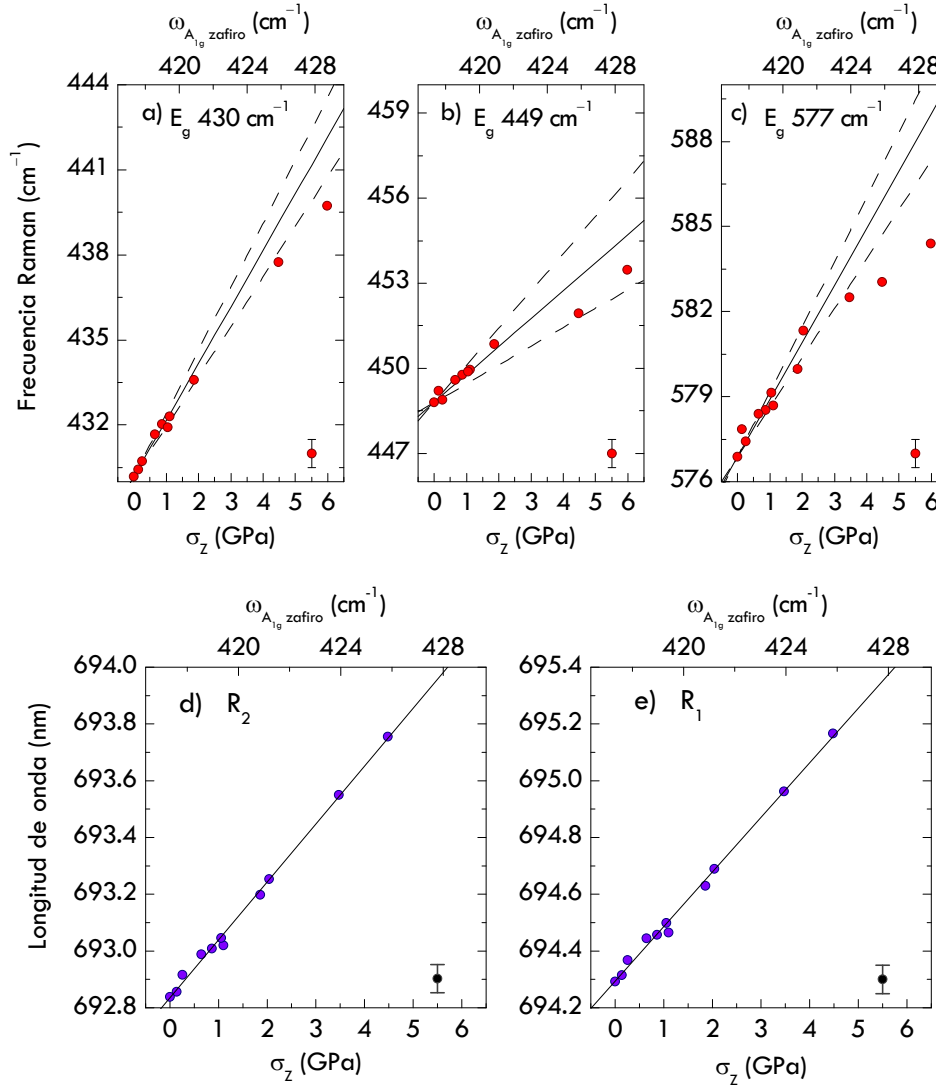


Figura 4.9. (a), (b) y (c) Frecuencia Raman de los fonones del zafiro en función de σ_z . (d) y (e) Longitud de onda de las líneas R_2 y R_1 del zafiro en función de σ_z . Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a función lineal. Las líneas discontinuas representan este mismo ajuste teniendo en cuenta el error asociado a la pendiente obtenida. Parámetros recogidos en la Tabla 4.7.

Otro fenómeno que sugiere la aparición de componentes de cizalla es el ensanchamiento del espectro, que puede observarse, a simple vista, en la Figura 4.8. Al representar la anchura de algunas de las contribuciones tanto del zafiro como de la moissanita, Figura 4.10, se confirma este ensanchamiento, que, como vemos, comienza a partir de 2 GPa, aproximadamente; siendo más notable en el caso de la moissanita. El posterior análisis del perfil de estrés hacia el interior de los yunques nos va a permitir, como veremos más adelante, obtener un valor más

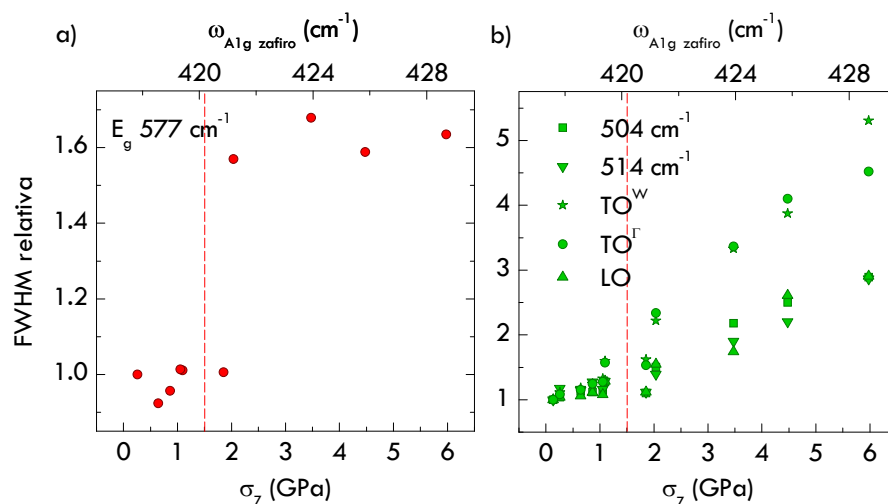


Figura 4.10. Anchuras relativas, respecto de su valor a estrés cero, de algunos de los fonones activos en Raman de (a) zafiro y (b) moissanita. Las líneas rojas discontinuas indican el valor aproximado de estrés a partir del cual aparecen componentes de cizalla.

preciso de este estrés crítico a partir de la cual aparecen los componentes de cizalla.

Como se comprueba en la Tabla 4.7 las pendientes obtenidas a partir de nuestro experimento para los fonones activos en Raman del zafiro se encuentran entre los valores hidrostático (media ponderada de los valores de Watson y col. y Xu y col.) y uniaxial a lo largo de la dirección Z. Este hecho confirma algo que ya esperábamos, no nos encontramos en condiciones hidrostáticas, pero tampoco bajo un estrés puramente uniaxial a lo largo de la dirección Z.

Tabla 4.7. Pendientes experimentales (en $\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) para algunos de los fonones activos en Raman del zafiro y comparación con los valores bibliográficos en diferentes condiciones.

Fonón (cm^{-1})	$d\omega/d\sigma_z$ EXP1	$d\omega/dP_H$ [7,11]	$d\omega/d\sigma$ [12]
430	2.0 ± 0.2	2.89	1.22
449	1.0 ± 0.3	1.49	-
577	2.0 ± 0.3	2.79	0.60

Este conjunto de resultados contiene la información necesaria para estimar la relación de estrés entre las componentes axial (a lo largo de la dirección Z) y radial (a lo largo de las direcciones X e Y) de los yunques.

Para poder determinar esta relación entre las componentes de estrés acudiremos a la definición de presión hidrostática:

$$P_H = \frac{1}{3}(\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z) \quad \text{Ecuación 4-6}$$

La descomposición de la presión a lo largo de las tres direcciones del espacio puede simplificarse en nuestro caso teniendo en cuenta que la componente a lo largo de las direcciones X e Y es la misma, si consideramos que nuestro sistema tiene simetría cilíndrica. A esta componente la denominaremos σ_R , así pues, podemos escribir:

$$P_H = \frac{1}{3}(2\sigma_R + \sigma_Z) \quad \text{Ecuación 4-7}$$

Dado que no conocemos el comportamiento de los yunques en la dirección radial y únicamente conocemos la variación de las frecuencias Raman en función de σ_Z , supondremos que las dos componentes del estrés están relacionadas por una constante r_{RZ} que debemos determinar, esto es:

$$\sigma_Z = r_{RZ} \sigma_R \quad \text{Ecuación 4-8}$$

De modo que sustituyendo esta relación en la Ecuación 4-7 obtenemos la siguiente expresión para la presión hidrostática:

$$P_H = \frac{\sigma_Z}{3} \left(1 + \frac{2}{r_{RZ}} \right) \quad \text{Ecuación 4-9}$$

Derivando ahora respecto a la frecuencia, podemos escribir:

$$\frac{dP_H}{d\omega} = \frac{d\sigma_Z}{d\omega} \left(\frac{r_{RZ} + 2}{3 r_{RZ}} \right) \quad \text{Ecuación 4-10}$$

Llamamos R_{HZ} a la relación de pendientes hidrostática y a lo largo de la dirección Z:

$$R_{HZ} = \frac{(d\omega/d\sigma_Z)}{(d\omega/dP_H)} \quad \text{Ecuación 4-11}$$

Y obtenemos así una expresión para r_{RZ} , que únicamente depende de la relación de pendientes hidrostática y a lo largo de la dirección Z:

$$r_{RZ} = \frac{2}{3 R_{HZ} - 1} \quad \text{Ecuación 4-12}$$

A partir de los valores de la Tabla 4.7 podemos calcular el valor de r_{RZ} para los tres fonones del zafiro de los que disponemos información. Los resultados se recogen en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Pendientes (en $\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) para algunos de los fonones activos en Raman del zafiro en diferentes condiciones. En la tercera y cuarta columna se recogen los valores estimados de la relación de pendientes, R_{HZ} , y de la relación de estrés, r_{RZ} , respectivamente, junto con su valor promedio e incertidumbre.

Fonón (cm^{-1})	$d\omega/dP_{\text{H}} [7,11]$	$d\omega/d\sigma_{\text{Z}} \text{ EXP1}$	R_{HZ}	r_{RZ}
430	2.89	2.0	0.692	1.86
448	1.49	1.0	0.688	1.88
577	2.79	2.0	0.720	1.72
				$\langle r_{\text{RZ}} \rangle = 1.82 \pm 0.08$

La luminiscencia del rubí ha sido ampliamente estudiada y no sólo se conoce el comportamiento de las líneas R_2 y R_1 bajo presión hidrostática [15-17] sino también a lo largo de cada uno de las direcciones en las que se ejerce la presión.[18,19] Nuestros resultados, junto con los encontrados en la literatura, se recogen en la Tabla 4.9, donde las constantes Π_i corresponden a los coeficientes de estrés de la Ecuación 4-13:

$$\Delta\omega = \Pi_x \sigma_x + \Pi_y \sigma_y + \Pi_z \sigma_z \quad \text{Ecuación 4-13}$$

Tabla 4.9. Pendientes experimentales y bibliográficas (en nm GPa^{-1}), tomadas de las referencias [15-19] para las líneas R_2 y R_1 de luminiscencia del zafiro en diferentes condiciones.

	$\Pi_x [18,19]$	$\Pi_y [18,19]$	$\Pi_z [18,19]$	$d\omega/d\sigma_{\text{Z}} \text{ EXP1}$	$d\omega/dP_{\text{H}} [15-17]$
R_2	0.129	0.136	0.105	0.204 ± 0.004	0.378
R_1	0.124	0.169	0.074	0.192 ± 0.004	0.363

Considerando de nuevo la simetría cilíndrica de nuestro sistema, podemos construir el siguiente sistema de ecuaciones:

$$R_2: \quad 0.204 = 0.265 \sigma_R + 0.105 \sigma_Z \quad \text{Ecuación 4-14}$$

$$R_1: \quad 0.192 = 0.293 \sigma_R + 0.074 \sigma_Z \quad \text{Ecuación 4-15}$$

cuya resolución conduce a la relación $r_{\text{ZR}} = \sigma_Z/\sigma_R = 1.8$. Comprobamos que existe un excelente acuerdo entre los valores de r_{ZR} obtenidos a partir de las medidas Raman (Tabla 4.8) y de luminiscencia

En definitiva, la amplia información del zafiro existente en la literatura nos ha permitido conocer, a partir de nuestro experimento, cómo se descompone el estrés en las tres direcciones del espacio en nuestras condiciones experimentales, así como establecer una escala de presión, con la que trabajaremos a lo largo de esta Tesis Doctoral. Nos encontramos por tanto en condiciones de analizar el comportamiento del yunque de moissanita una vez conocido el estrés generado en nuestros experimentos a lo largo de la dirección axial a partir del desplazamiento en

frecuencia del fonón A_{1g} del zafiro. Siguiendo este criterio, analizamos el desplazamiento de los fonones de primer orden de la moissanita con el estrés, calculado a partir de la frecuencia Raman de la banda A_{1g} del zafiro, Figura 4.11; las pendientes obtenidas se recogen en la Tabla 4.10, utilizando la nomenclatura EXP1.

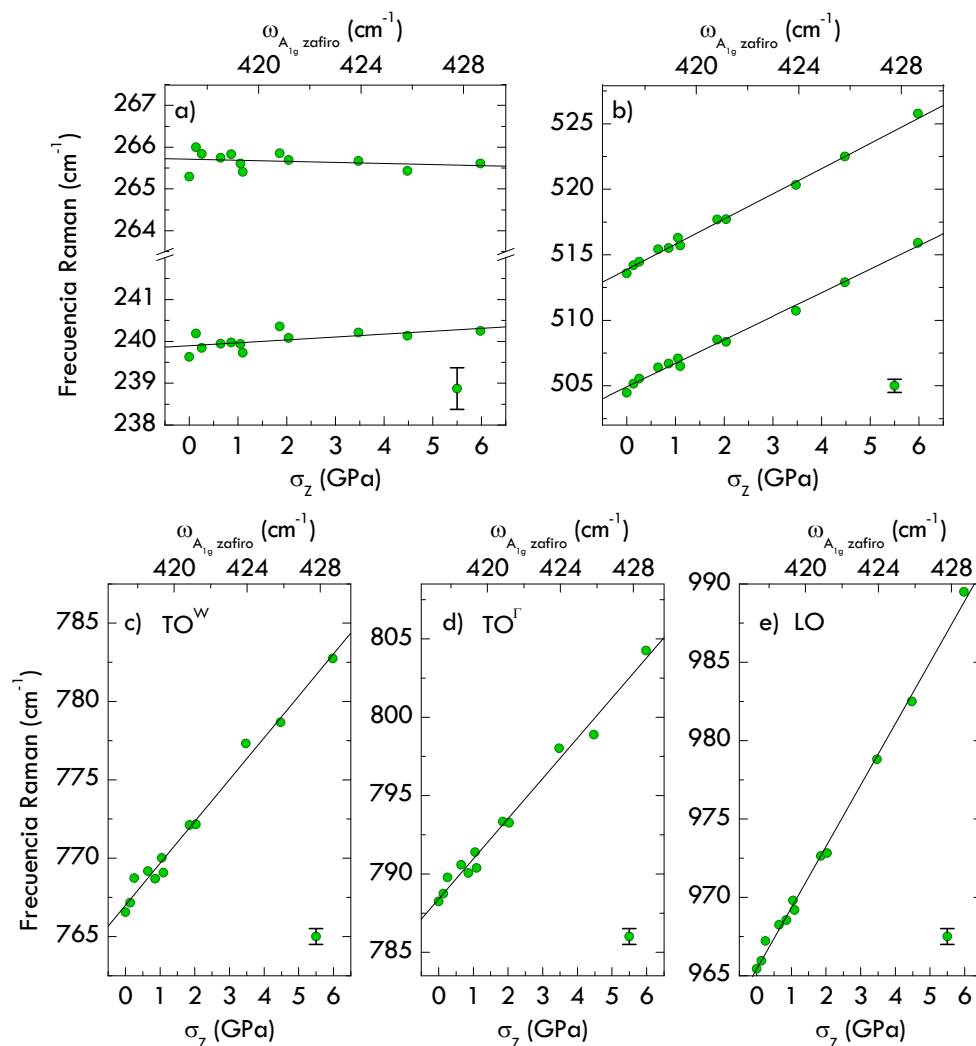


Figura 4.11. Frecuencia Raman de los fonones de primer orden de la moissanita en función de σ_z . Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal cuya pendiente se recoge en la Tabla 4.10.

Por otro lado, el espectro Raman de la moissanita hasta 100 GPa, en condiciones hidrostáticas, fue determinado, en colaboración con el grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo,[20] a partir de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [21] implementados dentro del paquete Quantum Espresso.[22] Los cálculos de energía total se llevaron a cabo empleando la

aproximación de la densidad local (LDA) con el funcional de Perdew-Zunger. Se utilizaron los pseudo-potenciales no conservativos de Von Barth-Car para tratar las interacciones entre electrones internos y de valencia. La energía cinética de corte de 100 Ry se empleó sobre las funciones de onda de 400 Ry en la densidad de carga. Para la integración de la zona de Brillouin se emplearon los puntos K obtenidos a partir de la celda recíproca de una supercelda ($2 \times 2 \times 0$; $2 \times 4 \times 0$; $0 \times 0 \times 1$) desplazados ($1/3$, $1/3$, $1/2$). Para cada presión las coordenadas internas y los ejes de la celda fueron relajados al mínimo de entalpía (cálculos estáticos). Las frecuencias de los fonones en el centro de zona fueron calculados con la teoría del funcional de la densidad perturbada, mientras que las intensidades Raman se obtuvieron como se describe en la referencia [23]. Para tener en cuenta el desdoblamiento LO-TO se añadió un tratamiento no analítico a la matriz dinámica. Tanto los cálculos de fonones como las propiedades Raman se llevaron a cabo en las estructuras optimizadas para cada una de las presiones. Las intensidades Raman se calcularon a lo largo de la dirección [100]. Los resultados obtenidos se recogen también en la Tabla 4.10.

Además, se llevó a cabo un experimento adicional, EXP2, en el que se dispuso un microcristal de rubí y una junta de aluminio dentro de una celda con ambos yunques de moissanita (MAC), tal y como se muestra en la Figura 4.12. Se aumentó progresivamente el estrés hasta alcanzar 5 GPa, aproximadamente, y se midieron los espectros Raman del yunque frontal en la interfase moissanita-junta para cada incremento de estrés; estos espectros se muestran en la Figura 4.13.

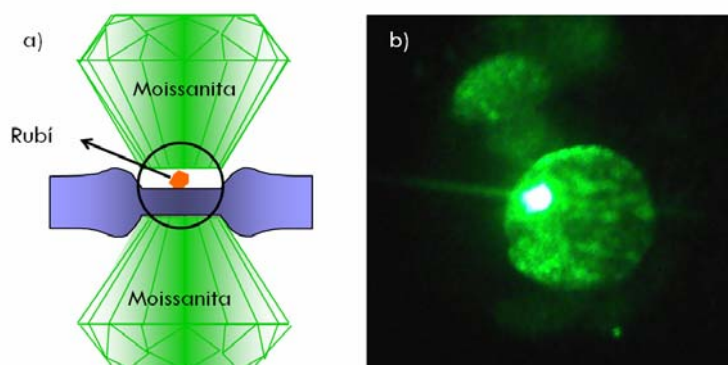


Figura 4.12. (a) Dibujo esquemático de la celda de moissanita con una junta de aluminio, sin orificio, y un único microcristal de rubí, para determinar el estrés. (b) Fotografía de la celda de presión tomada a través de uno de los yunques durante la iluminación con un láser de longitud de onda de 532.0 nm.

En estas circunstancias empleamos la luminiscencia del rubí, en concreto, el desplazamiento de la línea R_2 , para estimar la presión en la interfase de la moissanita. Al estar el rubí embebido en la lámina de aluminio podemos considerar condiciones cuasi-hidroestáticas para el rubí durante todo el intervalo de presión; por lo tanto, empleamos el coeficiente hidroestático para obtener los valores de P_H que se indican en la Figura 4.13. Sin embargo, las condiciones para la moissanita

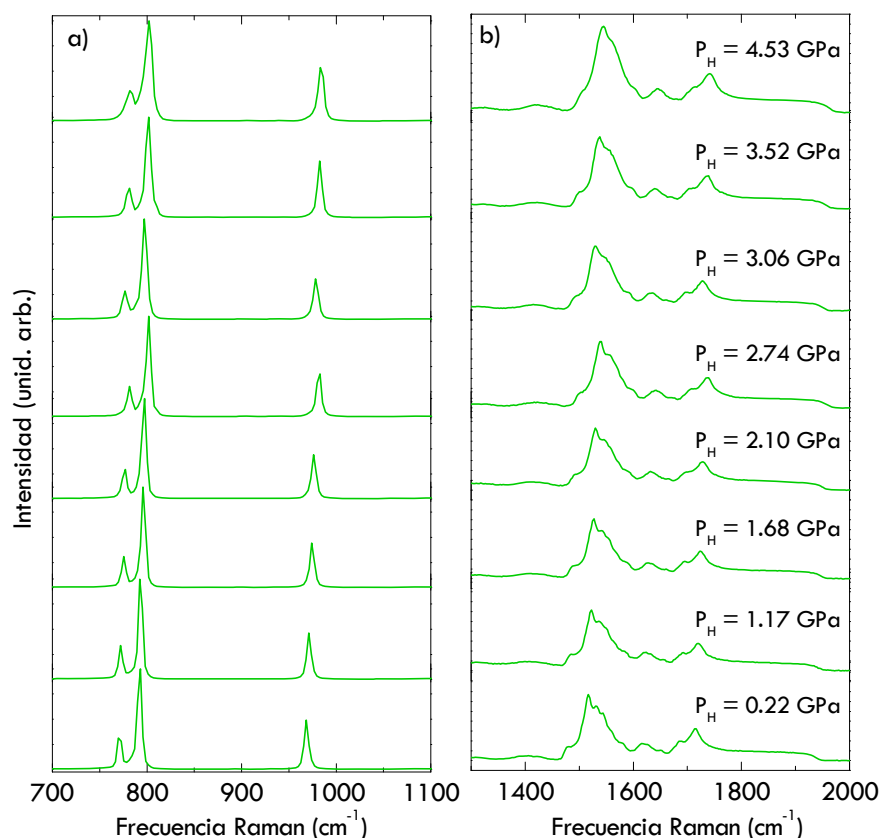


Figura 4.13. Espectros Raman de la moissanita a diferentes valores de presión correspondientes al experimento EXP2 descrito en la Figura 4.12.

se pueden considerar idénticas a las del experimento EXP1.

Como podemos comprobar el ensanchamiento observado en los espectros del EXP1 debido a la aparición de componentes de cizalla no se observa en este EXP2; esto parece indicar que la aparición de estos componentes se minimiza cuando se intercala una junta de aluminio entre los yunques. [24] La variación de las frecuencias Raman de los fonones de primer orden más intensos se representa en la Figura 4.14 y se recoge en la Tabla 4.10, comparadas con los resultados del EXP1, con nuestros cálculos y con los resultados encontrados en la literatura,[25] que se detallan a continuación.

El comportamiento de estos tres fonones es el mismo en nuestros dos experimentos; este resultado parece corroborar que la variación de la frecuencia de los fonones ópticos de la moissanita no se ve afectada por la aparición de componentes de cizalla, a diferencia de lo que ocurre con los sobretonos y bandas de combinación, como veremos más adelante. Además, en el caso del fonón LO, vemos como la pendiente también coincide con la obtenida a partir de los cálculos bajo condiciones hidrostáticas, lo que indica que este fonón, al igual que ocurría con la banda A_{1g} del zafiro, experimenta una variación de frecuencia de la misma

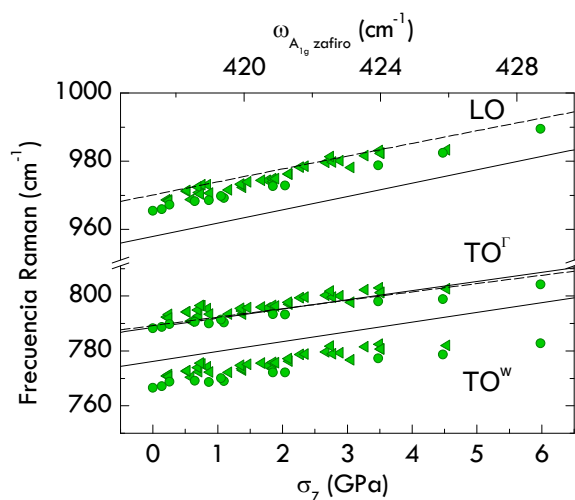


Figura 4.14. Frecuencias Raman de los fonones de primer orden de la moissanita en función del estrés para los experimentos EXP1 (círculos) y EXP2 (triángulos). Las líneas continuas representan los resultados calculados en condiciones hidrostáticas y las líneas discontinuas los resultados experimentales tomados de la referencia [25]. En el eje de abcisas se representa tanto σ_z como P_H , dependiendo del experimento.

magnitud independientemente de que se encuentre o no en condiciones hidrostáticas.

Este fenómeno ya ha sido estudiado por Liu y Vohra;[25] su trabajo es el único que encontramos en la literatura que estudia el espectro Raman de primer orden del politipo 6H-SiC bajo presión tanto en condiciones hidrostáticas como no hidrostáticas (sin emplear medio de presión) hasta presiones de 100 GPa. Únicamente estudian los fonones TO^Γ y LO con la presión y para ambos fonones encuentran un comportamiento idéntico independientemente de las condiciones. Por el contrario, nuestros resultados muestran pendientes ligeramente inferiores en un régimen no hidrostático para los fonones ópticos transversales TO^W y TO^Γ .

Existe otro estudio previo [5] en el que miden el espectro de un yunque de moissanita en la interfase yunque-muestra obtienen los resultados que también se resumen en la Tabla 4.10. La presión la calculan a partir de la luminiscencia de un microcristal de rubí que se encuentra, junto con la muestra sólida y el medio transmisor, dentro del orificio de una junta metálica. Estas condiciones son muy semejantes a las generadas en nuestro experimento EXP2 y, sin embargo, los resultados obtenidos por estos autores no concuerdan con ninguno de los mostrados en la Tabla 4.10; por este motivo no se tendrán en cuenta a la hora de analizar nuestros resultados.

El hecho de que el fonón LO presente un coeficiente con el estrés independiente de las condiciones permite simplificar la estimación del estrés efectivo aplicado sobre una muestra sometida a compresión dentro de una celda de moissanita. De manera análoga a los experimentos dentro de la SAC, en medidas con celdas de

moissanita podremos obtener el estrés a lo largo de la dirección axial como:

$$\sigma_z \text{ (GPa)} = \Delta\omega_{LO} \text{ (cm}^{-1}\text{)} / 3.9 \text{ (cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}\text{)} \quad \text{Ecuación 4-16}$$

donde $\Delta\omega_{LO} = \omega_{LO}(\sigma_z) - 965.44 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 4.10. Frecuencia Raman (en cm^{-1}) y pendientes (en $\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) de algunos de los fonones de primer orden de la moissanita obtenidos en este trabajo y comparados con los resultados de la literatura. NH hace referencia a un régimen de estrés no hidrostático.

Fonón	ω_0	$d\omega/d\sigma$	Referencia	Régimen de Estrés
TA	239.6	0.07 ± 0.03	EXP1	NH
TA	265.3	-0.03 ± 0.03	EXP1	NH
LA	504.5	1.80 ± 0.05	EXP1	NH
LA	513.6	1.95 ± 0.04	EXP1	NH
TO ^W	767.0	2.67 ± 0.10	EXP1	NH
	770.7	2.9 ± 0.2	EXP2	NH
	776.2	3.61	Cálculos	Hidrostático
TO ^T	789.1	3.11	[25]	Hidrostático/NH
	793.1	2.31	[5]	NH
	788.4	2.6 ± 0.1	EXP1	NH
	791.9	2.7 ± 0.2	EXP2	NH
	788.5	3.40	Cálculos	Hidrostático
LO	970.1	3.83	[25]	Hidrostático/NH
	976.4	2.39	[5]	NH
	965.4	3.91 ± 0.07	EXP1	NH
	968.1	3.9 ± 0.2	EXP2	NH
	957.9	3.92	Cálculos	Hidrostático

El buen acuerdo encontrado entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos en condiciones hidrostáticas para el fonón LO nos permite, al igual que hicimos en el caso del zafiro, estimar la relación de estrés, r_{RZ} , a partir de la Ecuación 4-12 y las pendientes de los fonones TO^W y TO^T. Los resultados se resumen en la Tabla 4.11. Como vemos, el valor de r_{RZ} no difiere demasiado del encontrado en el zafiro, lo que permite concluir que ambas gemas sufren distribuciones de estrés parecidas cuando se comprimen a lo largo de la dirección axial. Los valores de r_{RZ} obtenidos para el zafiro y moissanita son comparables a los observados por otros autores en el diamante: 1.79 [26] a lo largo de la dirección [111] y 2.17 [27] a lo largo de la dirección [001].

Tabla 4.11. Pendientes (en $\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) para los fonones TO de la moissanita en diferentes condiciones. En la tercera y cuarta columna se recogen los valores estimados de la relación de pendientes, R_{HZ} , y de la relación de estrés, r_{RZ} , respectivamente, junto con su valor promedio e incertidumbre.

Fonón	$d\omega/dP_{\text{H}}$ calculos	$d\omega/d\sigma_{\text{Z}}$ EXP1	R_{HZ}	r_{RZ}
TO^{W}	3.61	2.67	0.740	1.64
TO^{Γ}	3.40	2.57	0.756	1.58
				$\langle r_{\text{RZ}} \rangle = 1.61 \pm 0.03$

Por último, partir de estos experimentos podemos obtener el comportamiento de algunas componentes de segundo orden del espectro Raman de la moissanita. En concreto, analizaremos en detalle aquellas que aparecen en torno a 1516 y 1712 cm^{-1} , pues son las que aparecen superpuestas en los espectros del grafito medidos dentro de la celda de moissanita, como vimos en el Capítulo 3. Esta coincidencia nos proporciona una forma de estimar el estrés ejercido por el yunque de moissanita en cada una de las medidas de la muestra, sin necesidad de registrar ningún espectro adicional. En la Figura 4.15 se representa la frecuencia Raman de estas bandas en función del estrés de los experimentos EXP1 y EXP2 y de los cálculos.

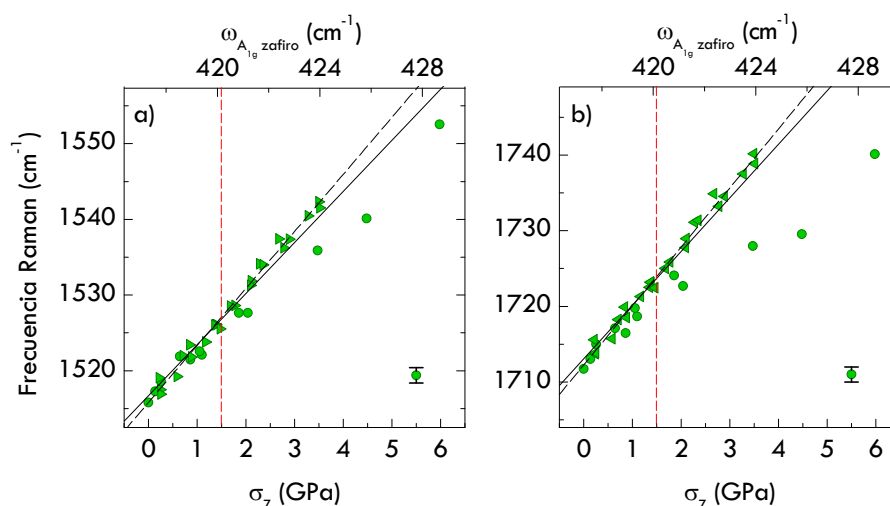


Figura 4.15. Frecuencia Raman de las bandas de la moissanita centradas a (a) 1516 y (b) 1712 cm^{-1} en función del estrés para los experimentos EXP1 (círculos) y EXP2 (triángulos). En el eje de abscisas se representa tanto σ_{Z} como P_{H} , dependiendo del experimento. Las líneas continuas representan el ajuste de los resultados coincidentes de ambos experimentos a una función lineal. Las líneas discontinuas representan las pendientes calculadas en condiciones hidrostáticas. Las líneas rojas discontinuas indican el valor aproximado de estrés a partir del cual aparecen componentes de cizalla.

Como podemos observar, los resultados obtenidos en ambos experimentos no coinciden a altos valores de estrés; esto, sin duda, se debe a que, como mencionamos anteriormente, en el experimento EXP1 aparecen componentes de cizalla a partir de 1.5 GPa, aproximadamente. Sin embargo, podemos obtener la pendiente para la zona coincidente en ambos experimentos, la cual no dista mucho de la calculada teóricamente en condiciones hidrostáticas, y conocer, a partir del desplazamiento de la frecuencia Raman de estas bandas, el estrés al que están sometidas las muestras de grafito a partir de cualquiera de estas dos expresiones:

$$\sigma_z = \Delta\omega_{1516} \text{ (cm}^{-1}\text{)} / (7.5 \pm 0.2) \text{ (cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}\text{)} \quad \text{Ecuación 4-17}$$

$$\sigma_z = \Delta\omega_{1712} \text{ (cm}^{-1}\text{)} / (7.8 \pm 0.2) \text{ (cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}\text{)} \quad \text{Ecuación 4-18}$$

Una manera de demostrar que ambos fonones, A_{1g} del zafiro y LO de la moissanita, permiten estimar el estrés a lo largo de la dirección axial de manera directa es calcular σ_z máxima, la alcanzada en el último incremento de presión del experimento EXP1, en la interfase zafiro-moissanita, utilizando las Ecuaciones 4-5 y 4-16. Con este cálculo obtenemos el mismo valor de σ_z a partir de ambos yunques: 5.1 GPa calculado con el zafiro y 5.2 GPa con la moissanita.

4.3. GRADIENTES DE ESTRÉS EN EL INTERIOR DEL YUNQUE

En el experimento EXP1, detallado en la Sección 4.2, se ha analizado el perfil de estrés únicamente en la superficie de contacto entre los yunques de zafiro y moissanita enfrentados directamente.

Como ya hemos indicado, existían estudios para el diamante [27,28,29], donde se analizaba la variación de la frecuencia y el desdoblamiento del fonón T_{2g}^* en función del estrés a lo largo de diferentes direcciones. Los resultados existentes reflejan una cierta anisotropía en el valor de r_{RZ} : 1.79 [26] a lo largo de la dirección [111] y 2.17 [27] a lo largo de la dirección [001].

Así que, decidimos ampliar nuestro estudio con objeto de analizar los gradientes de estrés en toda la extensión de los yunques, dado que se espera que el estrés disminuya al alejarnos del centro y de la superficie de contacto de los yunques. Para ello, en una segunda etapa del experimento EXP1, bajo las mismas condiciones de estrés (unos 5 GPa en el centro de la interfase), se estudió la variación del espectro Raman hacia el interior de los yunques, a lo largo de la dirección axial. Para llevar a cabo tales experimentos se enfocó el láser a través del yunque de moissanita, pues su elevado índice de refracción ($n = 2.69$) asegura que el haz láser penetre a lo largo de ambos yunques con apenas desviación respecto a la dirección axial. En tales circunstancias, podremos analizar el estado de estrés a lo largo de la dirección Z de ambos yunques, aunque la señal Raman del zafiro se extinga paulatinamente. Adviértase que si las medidas se hubieran

* Fonón triplemente degenerado que, en condiciones normales, aparece en torno a 1332.5 cm^{-1} .

llevado a cabo a través del zafiro ($\tilde{n} = 1.77$) el haz láser penetraría con un cierto ángulo respecto a la dirección axial y la variación del espectro Raman reflejaría el estado de estrés de los yunques a lo largo de una dirección indeterminada.

En la Figura 4.16 se muestran los espectros Raman de ambos yunques a diferentes profundidades. El estrés local a lo largo de la dirección axial se calcula a partir de la frecuencia Raman de los fonones A_{1g} del zafiro y LO de la moissanita puesto que, como comprobamos en la Sección 4.2, son las únicas contribuciones que no se ven afectadas por la presencia de componentes de cizalla γ , por tanto, la variación de frecuencia de estas bandas es directamente proporcional a σ_z . Se observa que las frecuencias de los fonones del zafiro y moissanita disminuyen paulatinamente a medida que nos alejamos de la superficie de contacto de ambos yunques. En la Figura 4.17a se representa la variación de la frecuencia Raman de los fonones mencionados para cada uno de los yunques en función de la profundidad y se comparan con las del diamante. Aunque el estrés alcanzado en el caso del diamante es mayor y las medidas se prolongan a mayores profundidades, la disminución de las frecuencias hacia el interior del yunque es muy similar en los tres casos.

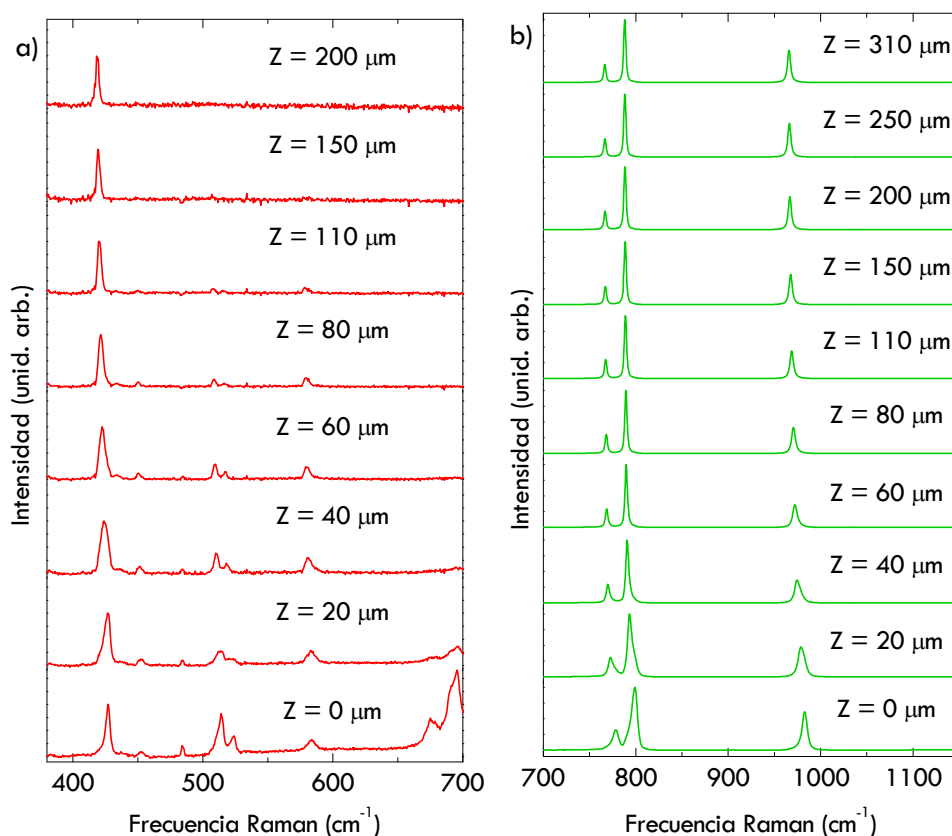


Figura 4.16. Espectros Raman de (a) zafiro y (b) moissanita a diferentes profundidades (Z).

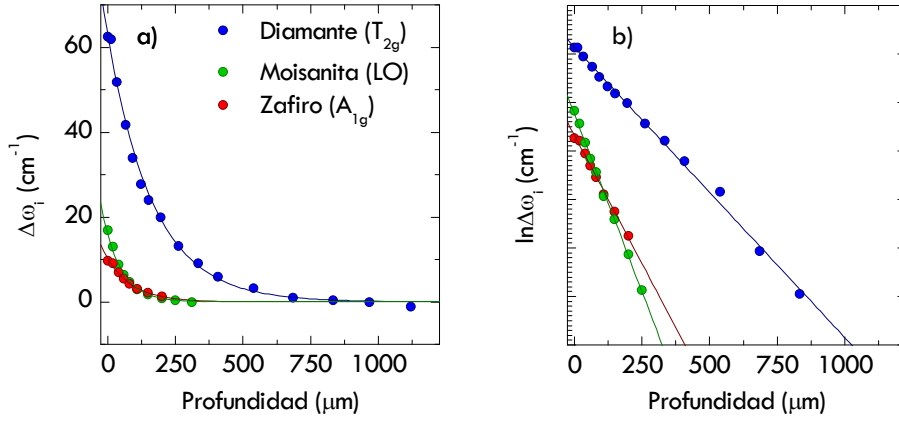


Figura 4.17. (a) Variación de la frecuencia Raman de las bandas T_{2g} , LO y A_{1g} , de diamante, moissanita y zafiro, respectivamente, en función de la profundidad. (b) Representación logarítmica natural de los resultados de (a). Los datos para el diamante se han tomado de la referencia [27].*

Como se comprueba en la Figura 4.17b, el decaimiento de la frecuencia Raman con la profundidad es exponencial en todos los casos. Este hecho no se había confirmado anteriormente y conviene analizarlo en detalle.

Dado que no existe precedente en la literatura, debemos desarrollar un modelo para tratar de interpretar de forma global estos resultados. Desde un punto de vista microscópico, el decaimiento exponencial de la frecuencia refleja la repulsión de Pauli entre átomos vecinos. Sin embargo, esta magnitud es difícil de cuantificar a partir de nuestros experimentos. Por tanto, adoptaremos un punto de vista más fenomenológico. Para ello, en primer lugar, consideraremos la definición del parámetro modal de Grüneisen, γ_i , que tiene en cuenta la anarmonicidad de las vibraciones, esto es, su dependencia con las variaciones de volumen. Para un determinado fonón de frecuencia ω_i , el parámetro γ_i se define como:

$$\gamma_i = \left(\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \right)_T = - \frac{V}{\omega_i} \left(\frac{d \omega_i}{d V} \right)_T \quad \text{Ecuación 4-19}$$

donde V es el volumen.

Desde nuestro punto de vista, el empleo de los parámetros modales de Grüneisen implica una serie de consideraciones que son poco tenidas en cuenta por los diferentes autores y que trataremos de analizar aquí. En primer lugar, la definición de los parámetros modales de Grüneisen en su forma habitual, Ecuación 4-19, lleva implícito condiciones hidrostáticas; es decir, los valores bibliográficos se han

* En el caso del diamante, a partir de unas 1000 μm de profundidad se produce un efecto de dilatación por estrés de cizalla que, aunque es mínimo, impide la representación logarítmica de la variación de la frecuencia Raman.

obtenido a partir de la definición habitual:

$$\gamma_i = -\frac{V}{\omega_i} \left(\frac{d\omega_i}{dV} \right)_T = \frac{B_T}{\omega_i^0} \left(\frac{d\omega_i}{dP} \right)_T \quad \text{Ecuación 4-20}$$

donde el módulo de compresión, B_T , cuyos valores bibliográficos se recogen en la Tabla 4.12, viene dado por su definición termodinámica:

$$B_T = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T \quad \text{Ecuación 4-21}$$

Sin embargo, cada vibración queda afectada de diferente forma por los cambios de volumen, pues depende de la simetría de la vibración considerada. Esto hace que los γ_i hidrostáticos no sean directamente trasladables al caso no hidrostático; luego debemos reformular la definición de γ_i para contemplar efectos de no hidrostaticidad. Para ello, hacemos uso de la definición de la relación de Poisson, ν , que mide la deformación relativa de un cuerpo entre dos direcciones cualesquiera al aplicar un estrés en una de las direcciones consideradas. En nuestro caso, bajo compresión axial y considerando simetría cilíndrica, el coeficiente de Poisson relevante es el siguiente:

$$\nu_{ZR} = -\frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_Z} = -\frac{c_{13}}{c_{11} + c_{12}} \quad \text{Ecuación 4-22}$$

siendo ε_R y ε_Z las deformaciones instantáneas cuando se aplica un estrés a lo largo de la dirección axial y c_{ij} son las correspondientes constantes elásticas (en el caso de simetría cúbica se cumple que $c_{12} = c_{13}$). Este coeficiente de Poisson no es otro que el denominado ν_{LT} , haciendo referencia a la relación de deformaciones longitudinal y transversal cuando se aplica una compresión a lo largo del eje polar en condenadas cilíndricas, aunque preferimos la notación empleada aquí para enfatizar la simetría de nuestro problema concreto. En estas condiciones, podemos expresar la variación infinitesimal de volumen como:

$$\frac{dV}{V} \approx \varepsilon_Z + 2\varepsilon_R \quad \text{Ecuación 4-23}$$

y redefinir los parámetros modales de Grüneisen como:

$$\gamma_i = -\frac{1}{\omega_i} \frac{\delta\omega_i}{\varepsilon_Z + 2\varepsilon_R} = -\frac{1}{\omega_i (1 - 2\nu_{ZR})} \left(\frac{\delta\omega_i}{\varepsilon_Z} \right) \quad \text{Ecuación 4-24}$$

Integrando la Ecuación 4-24, resulta la expresión:

$$\varepsilon_z = -\frac{1}{(1-2\nu_{ZR})\gamma_i} \ln\left(\frac{\omega_i}{\omega_i^0}\right) \quad \text{Ecuación 4-25}$$

donde ω_i^0 es la frecuencia del fonón considerado en ausencia de estrés. Por supuesto, en el caso del diamante, la Ecuación 4-22 es idéntica en las tres direcciones al tratarse de un cristal de simetría cúbica. Suponiendo que γ_i y ν_{ZR} son conocidos y constantes, un decaimiento exponencial de la frecuencia sugiere que la deformación a lo largo de la dirección Z del yunque, ε_z , es lineal y justifica los resultados de la Figura 4.17.

A partir de las correspondientes constantes elásticas, existentes en la literatura, podemos calcular el coeficiente de Poisson para cada uno de los yunques. Conocido éste y el parámetro modal de Grüneisen, tomado también de la literatura y recogidos ambos en la Tabla 4.12, sería posible calcular la deformación, ε_z , a través de la Ecuación 4-25.

Tabla 4.12. Constantes elásticas, c_{ij} , (en GPa), relación de Poisson, ν_{ZR} , módulo de compresión a presión cero, B_0 , (en GPa) y parámetros modales de Grüneisen, γ_i de diamante, moissanita y zafiro.

Yunque	c_{11}/c_{33}	c_{12}	c_{13}	Ref. c_{ij}	ν_{ZR}	B_0	γ_i
Diamante	1079	124	124	[30]	0.10	442 [31]	1.06 [27,32]
Moissanita	501/553	111	52	[33]	0.08	260 [34]	1.23 [25]
Zafiro	491	167	115	[35]	0.17	253 [19]	1.15* [7]

En la Figura 4.18 se representa la deformación a lo largo de la dirección axial, $1-\varepsilon_z$, calculada a partir de la Ecuación 4-25, en función del estrés a lo largo de esa misma dirección obtenido también a partir de las frecuencias Raman de las bandas LO y A_{1g} de moissanita y zafiro, respectivamente, en comparación con el diamante.

De esta forma se obtienen las curvas de tensión-deformación, que confirman que nos encontramos dentro del régimen elástico del yunque, ya que tanto el estrés como la deformación son proporcionales a la profundidad, existiendo además entre ellos una dependencia lineal. A partir de los ajustes a una función lineal de estos datos podemos obtener los coeficientes elásticos en nuestras condiciones experimentales, a los que denominaremos c_z , como el inverso de la pendiente obtenida del ajuste.

* Por coherencia, el valor del parámetro de Grüneisen considerado para el zafiro, $\gamma^G(A_{1g})$, es 1.15. Dicho valor se obtiene utilizando una pendiente de $1.9 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, en lugar de la pendiente $2.11 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ determinada en la referencia [7] y que correspondería al valor de $\gamma^G(A_{1g}) = 1.27$, indicado en dicha referencia. El valor considerado en este trabajo está de acuerdo con el obtenido en las referencias [11] y [19].

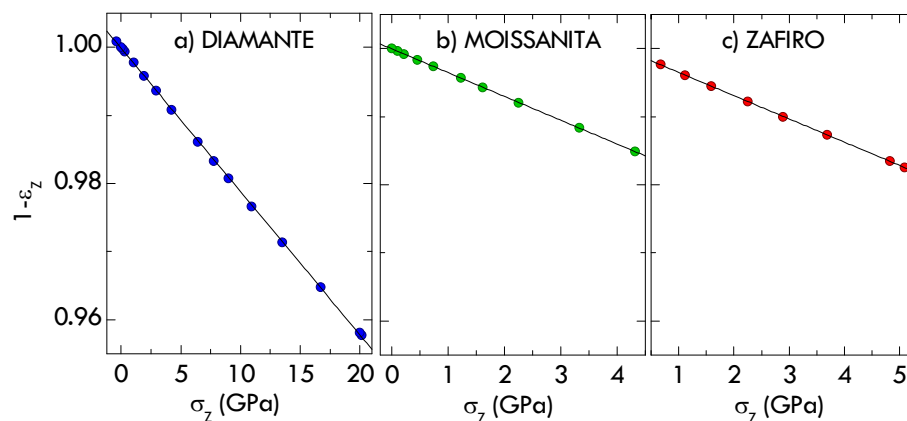


Figura 4.18. Curvas de tensión-deformación de (a) diamante, (b) moissanita y (c) zafiro. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal.

Los valores obtenidos se relacionan en la Tabla 4.13; como vemos, al contrario de cómo cabía esperar en un principio, los coeficientes obtenidos son muy próximos a los valores del módulo de compresión, B_0 , mientras que son aproximadamente la mitad de la constante elástica que habría que considerar en nuestras condiciones experimentales, la c_{33} .

Tabla 4.13. Relación entre los coeficientes elásticos obtenidos experimentalmente y los valores de referencia (en GPa) para los tres yunques considerados.

Yunque	c_z	c_z/c_{33}	c_z/B_0
Diamante	476	0.44	1.08
Moissanita	286	0.52	1.10
Zafiro	293	0.60	1.16

Esto parece indicar que la deformación a lo largo de la dirección axial y , por tanto, la variación en el parámetro de red c , sigue una ecuación de relación tipo Murnaghan análoga a la ecuación volumétrica, de manera que nuestros datos experimentales se ajustan a la siguiente función:

$$\left(\frac{c}{c_0}\right) = \left(1 + \sigma_z \frac{B_0}{B_0}\right)^{-\left(\frac{1}{B_0}\right)} \quad \text{Ecuación 4-26}$$

Aunque parezca llamativo, podemos concluir que la relación se mantiene al pasar de un sistema isotrópico a uno unidimensional, puesto que la Ecuación 4-26 reproduce los datos experimentales.

A la vista de estos resultados concluimos que la variación en frecuencia de los fonones A_{1g} del zafiro y LO de la moissanita proporciona una estimación bastante exacta del estrés; por lo que, llegados a este punto, decidimos ampliar este experimento y estudiar la variación del estrés en toda la dimensión de los yunques. En el caso de la moissanita, en una tercera etapa del experimento EXP1 ($\sigma_z = 5$ GPa), se midió el espectro Raman en los puntos verdes señalados en la Figura 4.19 (los puntos violetas representan la segunda etapa del experimento EXP1, analizada anteriormente). Para estudiar el zafiro se realizó un experimento adicional independiente, EXP3, en el que se alcanzó un estrés máximo de 3 GPa, aproximadamente, y se muestreó el yunque de zafiro en los puntos rojos de la Figura 4.19.

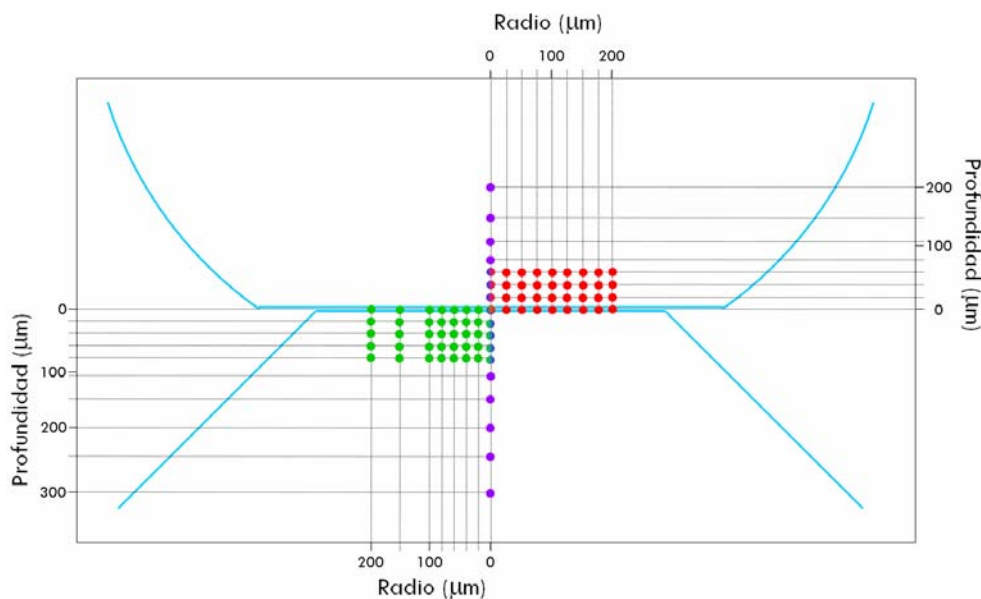


Figura 4.19. Esquema del interior de los yunques en el que se señalan las coordenadas donde se han registrado espectros Raman en cada uno de los experimentos: diferentes etapas de EXP1 (violeta, verde) y EXP3 (rojo).

Se llevó a cabo un estudio de los yunques a diferentes profundidades, similar al descrito anteriormente, pero considerando diferentes distancias desde el centro de contacto (radio). Lo que se observa es que, independientemente del radio, la caída del estrés al penetrar en el yunque es siempre exponencial tanto para moissanita como para zafiro.

Por ejemplo, para el caso de la moissanita, en la Figura 4.20 se muestra como decae la frecuencia Raman del fonón LO a medida que entramos en el yunque, para varias zonas del mismo, desde el centro (radio = 0 μm) hacia el extremo (radio = 200 μm).

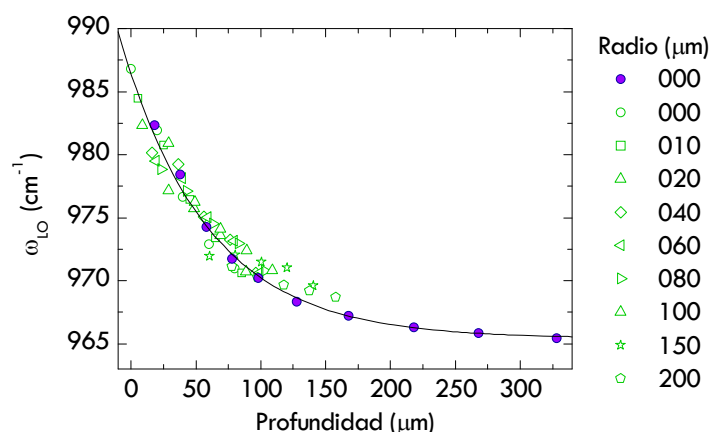


Figura 4.20. Frecuencia Raman del fonón LO de la moissanita en función de la profundidad a diferentes radios. Los resultados fuera del centro se han desplazado para comprobar que el decaimiento es exponencial en todos los casos.

No obstante, este decaimiento no es igual en cualquier zona del yunque, como vemos en la Figura 4.20, las curvas se separan ligeramente para diferentes radios. Lo que se observa es que el decaimiento es más acusado a medida que nos acercamos al centro del yunque, puesto que si representamos el logaritmo del estrés (o de su equivalente $\Delta\omega_i$) en función de la profundidad y ajustamos los datos a una función lineal obtenemos pendientes ($d\ln\Delta\omega/dZ$) y ordenadas en el origen ($\ln\Delta\omega_{Z=0}$) cada vez menores a medida que nos alejamos del centro del yunque, tal y como se comprueba en los valores relacionados en la Tabla 4.14. Los valores obtenidos para la moissanita a mayores radios son incoherentes, debido a posibles defectos en el interior de la gema, y por este motivo se han eliminado de la tabla.

Tabla 4.14. Ordenada en el origen, $\ln\Delta\omega_{Z=0}$, y pendiente, $d\ln\Delta\omega/dZ$, (en μm^{-1}) del ajuste de las curvas $\ln\Delta\omega_i$ -profundidad a diferentes radios (μm) para moissanita y zafiro.

Radio	$d\ln\Delta\omega/dZ$	$\ln\Delta\omega_{Z=0}$	Radio	$d\ln\Delta\omega/dZ$	$\ln\Delta\omega_{Z=0}$
MOISSANITA			ZAFIRO		
0	17.46	3.10	0	2.83	1.75
10	16.35	3.01	25	2.86	1.73
20	14.88	2.93	50	2.84	1.69
40	13.25	2.79	75	2.45	1.67
60	12.53	2.73	100	2.35	1.65
80	11.47	2.65	125	2.55	1.64
100	10.03	2.53	150	2.07	1.62
150	---	2.07	175	2.14	1.61
200	---	1.73	200	1.70	1.58

Por lo tanto, estas pendientes son una medida de cuán acusado es el decaimiento del estrés hacia el interior del yunque, mientras que las ordenadas en el origen nos dan un valor del estrés en la interfase. Si representamos las pendientes recogidas en la Tabla 4.14 frente a su correspondiente ordenada en el origen obtenemos la gráfica que se muestra en la Figura 4.21.

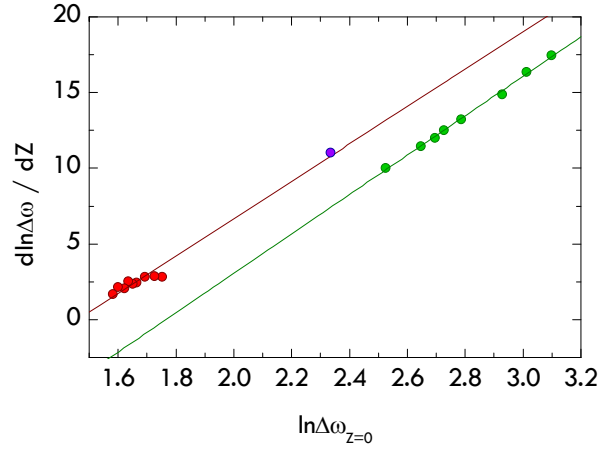


Figura 4.21. Representación de la pendiente frente a la correspondiente ordenada en el origen, obtenidas de los ajustes de las curvas $\ln \Delta \omega_i$ -profundidad. El punto violeta corresponde a la segunda etapa del experimento EXP1.

Lo que nos indica esta gráfica es que a medida que el estrés en superficie disminuye el decaimiento de este estrés al entrar en el yunque es menos acusado. Como vemos en la Figura 4.21 ambos yunques presentan un comportamiento prácticamente paralelo y, si tomamos una misma pendiente, los conjuntos de datos se ajustan a las siguientes expresiones:

$$\text{MOISSANITA} \quad d \ln \Delta \omega / dZ = -22.09 + 12.7 \ln \Delta \omega_{Z=0} \quad \text{Ecuación 4-27}$$

$$\text{ZAFIRO} \quad d \ln \Delta \omega / dZ = -18.64 + 12.7 \ln \Delta \omega_{Z=0} \quad \text{Ecuación 4-28}$$

A partir de estas expresiones podemos obtener el valor de $\Delta \omega_{Z=0}$ para el cual $d \ln \Delta \omega / dZ$ se anula; en otras palabras, el estrés crítico en la superficie, σ_Z^C , a partir del cual el perfil de estrés hacia el interior del yunque es plano.

$$\text{MOISSANITA} \quad \ln \Delta \omega_{Z=0} = 1.74 \Rightarrow \sigma_Z^C = 1.5 \text{ GPa} \quad \text{Ecuación 4-29}$$

$$\text{ZAFIRO} \quad \ln \Delta \omega_{Z=0} = 1.47 \Rightarrow \sigma_Z^C = 2.3 \text{ GPa} \quad \text{Ecuación 4-30}$$

Pese a que aparentemente, a la vista de la Figura 4.21, el σ_Z^C de la moissanita debiera ser mayor, el alto cociente con el estrés del fonón LO de la moissanita, $3.92 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ frente al $1.9 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ del zafiro (fonón A_{1g}), hace que el σ_Z^C sea menor para la moissanita, indicando que esta gema genera mayor estrés de cizalla en la dirección radial.

En la Figura 4.22 se muestran los gradientes de estrés ($\Delta\omega$) en función del radio, a diferentes profundidades, para ambos yunques. Como vemos, estos perfiles son menos uniformes que los perfiles en profundidad, lo que creemos está relacionado con la existencia de defectos generados durante un proceso de crecimiento rápido de las gemas sintéticas.

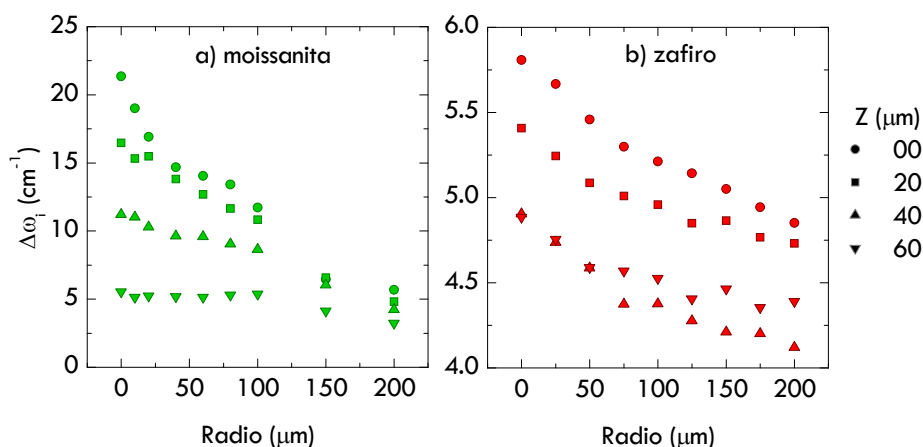


Figura 4.22. Gradiente de estrés ($\Delta\omega_r$) en función del radio a diferentes profundidades para (a) moissanita y (b) zafiro.

En cualquier caso, suponiendo que el decaimiento es exponencial también en función del radio, podemos simular los perfiles de estrés en el interior de ambos yunques mostrados en la Figura 4.23. Para ello hemos utilizado la relación entre el estrés radial y la variación de la presión:[36]

$$\sigma_r \approx \frac{Z}{2} \left(\frac{dP}{dR} \right)_Z \Rightarrow \frac{d\sigma_r}{dZ} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{dP}{dR} \right)_Z \quad \text{Ecuación 4-31}$$

Esta misma expresión se utilizará con diferente notación en el Capítulo 5 (Ecuación 5-10) a la hora de evaluar el efecto de las componentes de cizalla sobre el grafito.

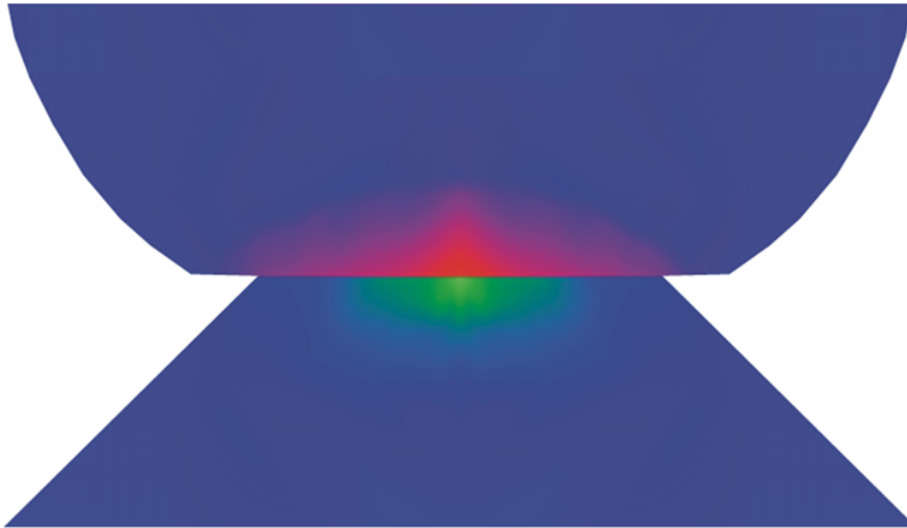


Figura 4.23. Simulación del gradiente de estrés en el interior de la moissanita (verde) y el zafiro (rojo).

El comportamiento de estos dos yunques sometidos a estrés es comparable al encontrado muy recientemente para el diamante por otros Popov.[37] En la Figura 4.24 se muestra un esquema del diamante donde se indica la región por la que se rompe el diamante al someterlo a estrés.



Figura 4.24. Esquema de un yunque de diamante en el que se indica la región de ruptura del mismo, tomado de la referencia [37].

4.4. RESUMEN

- Se ha demostrado que el fonón A_{1g} del zafiro, que aparece a 417.33 cm^{-1} , permite estimar de forma eficiente el estrés a lo largo de la dirección axial. Se cumple la relación: $\Delta\omega_{A_{1g}}(\text{cm}^{-1}) = 1.9 \sigma_z \text{ (GPa)}$. Se ha comprobado que la banda correspondiente al fonón LO de la moissanita procede de un modo similar, cumpliéndose la relación: $\Delta\omega_{LO}(\text{cm}^{-1}) = 3.9 \sigma_z \text{ (GPa)}$.
- La relación de estrés a lo largo de las direcciones axial y radial, r_{RZ} , adquiere en el zafiro un valor aproximado de 1.82 y de 1.61 en la moissanita. Estos valores son comparables a los observados por otros autores en el diamante: 1.79 a lo largo de la dirección $[111]$ y 2.17 a lo largo de la dirección $[100]$.
- El conocimiento de r_{RZ} permite estimar la deformación axial local de estos materiales mediante un simple modelo de Grüneisen una vez conocidos los parámetros modales obtenidos en experimentos hidrostáticos.
- A partir de valores relativamente bajos de estrés, unos 2 GPa, ambos materiales desarrollan componentes de cizalla. Esta circunstancia se manifiesta fundamentalmente en la variación de la frecuencia de los fonones E_g del zafiro y en las bandas de combinación y sobretonos de la moissanita, viéndose menos afectados el resto de fonones y la luminiscencia del zafiro (rubí). El efecto de estos componentes de cizalla sobre el grafito será determinante y se estudia en el siguiente capítulo.
- Se ha comprobado, por primera vez, que, en ausencia de defectos y dentro del régimen elástico, el perfil de estrés de estos materiales sigue una relación de Grüneisen en cualquier dirección, esto es, un decaimiento exponencial tanto del estrés como de la deformación. La desviación de dicho comportamiento se hace muy evidente en la moissanita cuando existen defectos en la estructura microcristalina. Este aspecto ha de tenerse en cuenta a la hora de analizar el comportamiento de toda muestra sometida a condiciones no hidrostáticas en una celda de moissanita. Parece que el efecto es menos evidente en el caso del zafiro, quizás debido a la mayor cristalinidad de las gemas sintéticas.
- Al estudiar compuestos derivados del carbono en celdas moissanita se puede estimar el estrés axial ejercido por el yunque a partir del desplazamiento Raman del sobretono del fonón LO, que aparece en torno a 1712 cm^{-1} (junto con el espectro de primer orden de dichos compuestos) y cuyo coeficiente con el estrés es $7.8 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$. Una vez conocido el estrés ejercido por el yunque se podrá estimar el estrés en la dirección radial a partir de la relación r_{ZR} .

4.5. REFERENCIAS

- [1] J. Serrano, J. Stremper, M. Cardona, M. Schwoerer-Böhning, H. Requardt, M. Lorenzen, B. Stojetz, P. Pavone, W. J. Choyke, Determination of the Phonon Dispersion of Zinc Blende (3C) Silicon Carbide by Inelastic X-ray Scattering, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4360 (2002).
- [2] S. Nakashima, H. Harima, Raman Investigation of SiC Polytypes, *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 39 (1997).
- [3] L. Patrick, W. J. Choyke, Lattice Absorption Bands in SiC, *Phys. Rev.* **123**, 813 (1961).
- [4] D. Olego, M. Cardona, Pressure Dependence of Raman Phonons of Ge and 3C-SiC, *Phys. Rev B* **25**, 1151 (1982).
- [5] Z. Liu, J. Xu, H. P. Scott, Q. Williams, H. Mao, R. J. Hemley, Moissanite (SiC) as Windows and Anvils for High-Pressure Infrared Spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5026 (2004).
- [6] J. C. Burton, L. Sun, F. H. Long, Z. C. Feng, I. T. Ferguson, First- and Second-order Raman Scattering from Semi-insulating 4H-SiC, *Phys. Rev. B* **59**, 7282 (1999).
- [7] G. H. Watson Jr., W. B. Daniels, C. S. Wang, Measurements of Raman Intensities and Pressure Dependence of Phonon Frequencies in Sapphire, *J. Appl. Phys.* **52**, 956 (1981).
- [8] R. Heid, D. Strauch, K. P. Bohnen, Ab Initio Lattice Dynamics of Sapphire, *Phys. Rev. B* **61**, 8625 (2000).
- [9] A. S. Barker Jr., Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum, *Phys. Rev.* **132**, 1474 (1963).
- [10] S. H. Shin, F. H. Pollak, P. M. Raccach, Effects of Uniaxial Stress on the Raman Frequencies of Ti_2O_3 and Al_2O_3 , *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids*, Eds. M. Balkanski, R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, New York Wiley 401 (1976).
- [11] J. A. Xu, E. Huang, J. F. Lin, L. Y. Xu, Raman Study at High Pressure and the Thermodynamic Properties of Corundum: Application of Kieffer's Model, *Amer. Mineral.* **80**, 1157 (1995).
- [12] W. Jia, W. M. Yen, Raman Scattering from Sapphire Fibers, *J. Raman Spectros.* **20**, 785 (1989).
- [13] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*. JohnWiley & Sons, Inc. New York (1972).
- [14] W. Tefft, Elastic Constants of Synthetic Single Crystal Corundum, *J. Res. Natl.*

- Bur. Stand. A. Phys. Chem. A **70**, 277 (1966).
- [15] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* **46**, 1 (1973).
- [16] K. Nakano, Y. Akahama, Y. Ohishi, Ruby Scale at Low Temperatures Calibrated by the NaCl Gauge: Wavelength Shift of Ruby R_1 Fluorescence Line at High Pressure and Low Temperature, *J. Appl. Phys.* **39**, 1249 (2000).
- [17] O. Grasset, Calibration of the Ruby Fluorescence Lines in the Pressure Range 0-1 GPa and the Temperature Range 250-300 K, *High Press. Res.* **21**, 139 (2001).
- [18] J. He, D. R. Clarke, The Piezo-Spectroscopic Coefficients for Cr-Doped Sapphire, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1347 (1995).
- [19] K. Syassen, Ruby under Pressure, *High Press. Res.* **28**, 75 (2008).
- [20] E. del Corro, M. Taravillo, P. Pertierra, M. A. Salvadó, J. R. Recio, V. G. Baonza, Experimental and Theoretical Analysis of Moissanite Anvil Cells for Uniaxial Stress Experiments on Carbon-Based Materials, Libro de Resúmenes de 47th EHPRG International Conference, Paris (France), 2009.
- [21] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press. Inc. New York (1989).
- [22] P. Giannozzi y col., Quantum Espresso: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [23] M. Lazzeri, F. Mauri, First Principles Calculation of Vibrational Raman Spectra in Large Systems: Signature of Small Rings in Crystalline SiO_2 , *Phys. Rev. Lett.* **90**, 036401 (2003).
- [24] S. Casado Rojo, Compresibilidad de Materiales a Alta Presión en Celdas de Tipo Yunque, Tesis Doctoral (2007).
- [25] J. Liu, Y. K. Vohra, Raman Modes of 6H Polytype of Silicon Carbide to Ultrahigh Pressures: a Comparison with Silicon and Diamond, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4105 (1994).
- [26] Y. Akahama, H. Kawamura, Raman Study on the Stress State of [111] Diamond Anvils at Multimegabar Pressure, *J. Appl. Phys.* **98**, 083523 (2005).
- [27] M. Hanfland, K. Syassen, A Raman Study of Diamond Anvils Under Stress, *J. Appl. Phys.* **57**, 2752 (1985).
- [28] K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, S. Webster, Raman Microscopy: Confocal and Scanning Near-Field, Handbook of Raman Spectroscopy. From the Research

- Laboratory to the Process Line, Eds. I. R. Lewis, H. G. M. Edwards, CSC Press, Taylor and Francis Group, New York (2001).
- [29] Y. Akahama, H. Kawamura, High-pressure Raman Spectroscopy of Diamond Anvils to 250 GPa: Method for Pressure Determination in the Multimegabar Pressure Range, *J. Appl. Phys.* **96**, 3748 (2004).
- [30] H. J. McSkimin, P. Andreatch, Elastic Moduli of Diamond as a Function of Pressure and Temperature, *J. Appl. Phys.* **43**, 2944 (1972).
- [31] J. S. Tse, W. B. Holzapfel, Equation of State for Diamond in Wide Ranges of Pressure and Temperature, *J. Appl. Phys.* **104**, 043525 (2008).
- [32] M. H. Grimsditch, E. Anastassakis, M. Cardona, Effect of Uniaxial Stress on the Zone-Center Optical Phonon of Diamond, *Phys. Rev. B* **18**, 910 (1978).
- [33] K. Kamitani, M. Grimsditch, J. C. Nipko, C.-K. Loong, M. Okada, I. Kimura, The Elastic Constants of Silicon Carbide: A Brillouin-Scattering Study of 4H and 6H SiC Single Crystals, *J. Appl. Phys.* **82**, 3152 (1997).
- [34] M. Yoshida, A. Onodera, M. Ueno, K. Takemura, O. Shimomura, Pressure-Induced Phase Transition in SiC, *Phys. Rev. B* **48**, 10587 (1993).
- [35] B. T. Berstein, Elastic Constants of Synthetic Sapphire at 27°C, *J. Appl. Phys.* **34**, 169 (1963).
- [36] C. Meade, R. Jeanloz, Yield Strength of Al₂O₃ at High Pressures, *Phys. Rev. B* **42**, 2532 (1990).
- [37] M. Popov, Stress-Induced Phase Transitions in Diamond, *High Press. Res.* **30**, 670 (2010).

5.COMPORTAMIENTO MECÁNICO DEL GRAFITO

En este capítulo estudiaremos el comportamiento mecánico/elástico del grafito en condiciones extremas de estrés, tan estudiado, pero tan poco comprendido aún en algunos aspectos. Comenzaremos analizando en detalle el espectro Raman del grafito y se llevará a cabo la asignación de algunas contribuciones del espectro Raman que todavía son controvertidas o cuya asignación quedaba aún pendiente.

En el capítulo anterior estudiamos el comportamiento de los yunques bajo presión y las condiciones generadas en el interior de la celda; en este capítulo analizaremos en detalle la respuesta del grafito en dichas condiciones, veremos cómo se ve afectado por el estrés inducido por los yunques y diferenciaremos las demás fuerzas que actúan sobre la muestra. Comprobaremos que el análisis de espectros en función del estrés contribuye a obtener correlaciones generales entre frecuencias que, si bien forman a menudo distribuciones con una cierta dispersión, siguen tendencias bien definidas. Por último, estudiaremos la respuesta mecánica del grafito tras un ciclo de presión-descompresión. Se analizarán muestras de muy distinto espesor con el fin de evaluar el efecto de los componentes de cizalla y de rozamiento.

En definitiva, dichos experimentos permitirán obtener una información muy valiosa sobre las propiedades mecánicas del grafito y, lo que es más importante, demostrar la viabilidad de este tipo de análisis en cualquier muestra y la validez de las aproximaciones y modelos utilizados en el desarrollo metodológico.

5.1. INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO RAMAN DEL GRAFITO

En el Capítulo 2 del presente trabajo se describen las contribuciones más notables del espectro Raman del HOPG cuyo origen parece finalmente aceptado. No obstante en el espectro pueden distinguirse claramente algunas contribuciones cuyo origen no parece claro. Someter el grafito a deformaciones nos va a permitir llevar a cabo una interpretación de estas bandas, como veremos a lo largo de esta sección.

Primero conviene hacer un breve repaso de las interpretaciones del espectro Raman del grafito existentes en la literatura ya que, como veremos, todavía no existe un acuerdo definitivo en cuanto a la asignación. Podemos distinguir, principalmente, dos tipos de interpretaciones. Una de ellas, a partir de datos

experimentales, está basada en variaciones del espectro Raman en función de determinados parámetros; mientras que la otra considera las curvas de dispersión de fonones que vimos en el Capítulo 2. Comenzamos pues recordando algunos de los primeros experimentos.

Una de las primeras interpretaciones que encontramos en la literatura [1] se basa en el efecto de la longitud de onda de excitación sobre la frecuencia Raman, puesto que la dispersión de un sobretono ha de ser el doble que la de la banda de primer orden de la que procede. En dicho trabajo estudian a diferentes longitudes de onda (479, 488 y 514 nm) el espectro Raman del HOPG y del grafito pirolítico (PG) para obtener información de bandas asociadas a defectos que no aparecen en el HOPG.

Otro grupo de investigación llevó a cabo una asignación basándose en el comportamiento del espectro Raman en función de la temperatura; [2] emplearon para ello un láser de potencia variable a 514.5 nm. Análogamente al trabajo anterior, en esta investigación estudian muestras de HOPG con iones de ^{12}C implantados (CHOPG) con el fin de observar bandas que no se aprecian en el espectro Raman del HOPG. Una notable diferencia con la asignación de la referencia [1] es que en este trabajo observan dos contribuciones para la banda D, a las que denominan D_1 y D_2 , que darían lugar a las dos contribuciones de la banda 2D del HOPG.

Como hemos comentado, el segundo tipo de interpretaciones se basan en el cálculo de las curvas de dispersión de fonones del grafito. [3-5] Así, una vez calculada la curva de dispersión del grafito, bien por métodos de primeros principios o de dinámica de redes, se obtienen las frecuencias de todas las posibles contribuciones, a lo largo de las diferentes direcciones de alta simetría, que se comparan con las frecuencias obtenidas experimentalmente, tanto por espectroscopía Raman como por INS e IXS. La notación que emplean en este tipo de trabajos se basa en la naturaleza óptica (O) o acústica (A) y longitudinal (L) o transversal (T) de las ramas fonónicas, indicando además la zona de Brillouin en la que se da la vibración. Para entender mejor la asignación que se resume en la Tabla 5.1, en la Figura 5.1 se recupera la curva de dispersión de fonones del grafito, que se detalló en el Capítulo 2, así como las curvas correspondientes a los sobretonos y bandas de combinación, obtenidas matemáticamente sumando o multiplicando por dos las curvas de los fonones de primer orden.

Cada una de las ramas de fonones se muestra con un color diferente, de esta manera podemos ver rápidamente en qué zonas los cruces entre ramas están permitidos y en cuales no lo están; también se indican mediante puntos negros la interpretación dada en estos trabajos.

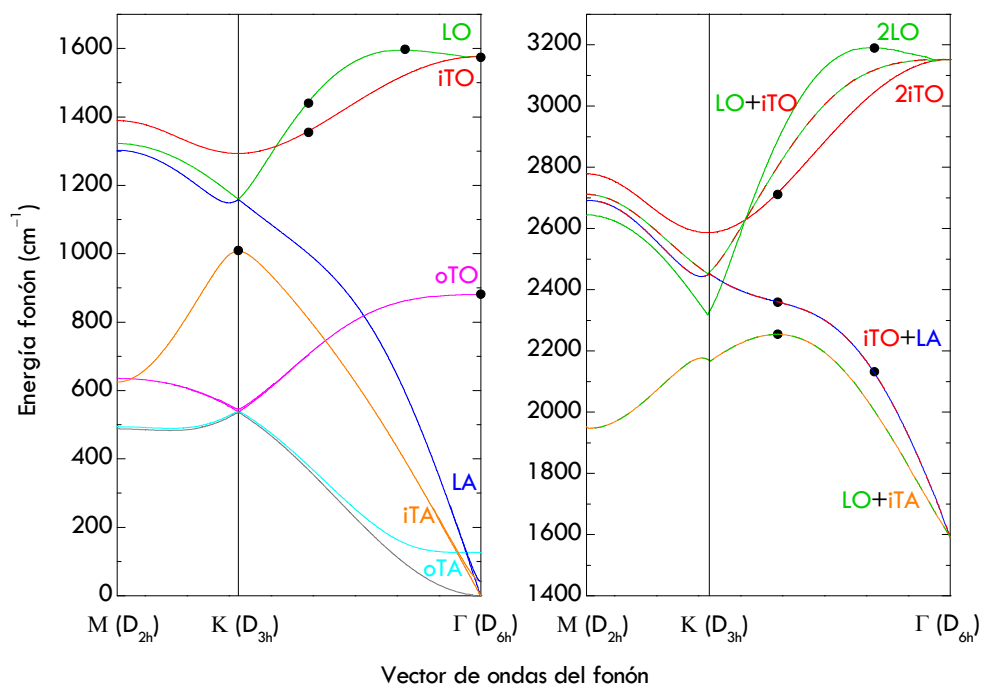


Figura 5.1. Curvas de dispersión de fonones para las vibraciones de primer orden, sobretonos y bandas de combinación del grafito. Mediante puntos negros se indican las vibraciones recogidas en la quinta columna de la Tabla 5.1.

Desde nuestro punto de vista, en estas interpretaciones, recogidas en la Tabla 5.1, se observan algunas inconsistencias. En la referencia [2] diferencian dos contribuciones en la banda D que nunca han sido observadas en los espectros Raman de esta Tesis Doctoral. Además, concluyen que éstas son el origen de las dos contribuciones presentes en la banda 2D; mientras que, la teoría más ampliamente aceptada en la literatura, y que ya se comentó en el Capítulo 2, es que el perfil de la banda 2D es un reflejo de la estructura de bandas electrónicas del grafito.

Por otro lado, en la referencia [3] la banda centrada a 1450 cm^{-1} es asignada al fonón iTO en las proximidades del punto K; sin embargo, si observamos la curva de dispersión de fonones del grafito se comprueba que el fonón iTO no alcanza una frecuencia tan elevada para ningún valor del vector de ondas. Por último, en la referencia [5] asignan la banda centrada a 2700 cm^{-1} al sobretono del fonón 2iTO. Por nuestra parte, en la Tabla 2.2 del Capítulo 2, indicamos que esta banda es el sobretono del fonón LO. Nuestra interpretación se basa en la dispersión observada para esta banda, aunque es posible que, al estar presentes dos contribuciones en la banda 2D, ambos fonones estén involucrados, no existiendo datos en la literatura que desmientan esta teoría.

Tabla 5.1. Interpretación del espectro Raman del HOPG. Las bandas marcadas con * fueron observadas en muestras de PG, [1] y CHOPG.[2]

Referencia [1] 488.0 nm	Referencia [2] 514.5 nm	Referencias [3-5]
810*		855 oTO $\Gamma_q = 0$
		1000 iTA $K_q = 0$
1083*	1083* T	
	1349* D ₁	
1357* D	1368* D ₂	1350 LO $K_q = 2k$
		1450 iTO $K_q = 2k$
1580 G	1582 G	1580 iTO/LO $\Gamma_q = 0$
1621* D'	1620* D'	1620 LO $\Gamma_q = 2k$
1754		
1915*		2000 iTO+LA $\Gamma_q = 2k$
2050		
2180 810+D		2250 iTO+LA $K_q = 2k$
	2440 T+D ₁	LO+iTA $K_q = 2k$
2434 1083+D	2458 T+D ₂	2445 iTO+LA [6]
	2687 2D ₁	
2736 2D	2726 2D ₂	2700 2iTO $K_q = 2k$
2950* D+G	2959* D+G	
3170 2G		
3248 2D'	3248 2D'	3240 2LO $\Gamma_q = 2k$

Al igual que ocurre con la temperatura o con la energía de excitación, los experimentos en función de la presión son una adecuada herramienta para llevar a cabo la interpretación de los espectros Raman. Que una banda presente una frecuencia Raman doble a la frecuencia de otra no es una señal inequívoca de que dicha banda sea el sobretono de la segunda. Una manera de confirmar esta asignación es evaluar el desplazamiento de la frecuencia con la presión de ambas bandas. El sobretono de una banda (2A) debe presentar un coeficiente con la presión ($d\omega/dP$) doble que el de la banda de primer orden (A); del mismo modo que el coeficiente de presión de una banda de combinación (A+B) debe ser la suma de los coeficientes de las bandas A y B originales. Siguiendo este procedimiento podemos llevar a cabo la asignación de aquellos sobretonos y bandas de combinación de cuyas bandas de primer orden involucradas dispongamos de información. Para ello se combinaron experimentos en celdas de

moissanita y zafiro, con el fin de obtener información de todas las bandas Raman que aparecen recogidas en la Tabla 5.1.

Para el experimento llevado a cabo en la celda de moissanita se dispuso una muestra de grafito de espesor no uniforme y se procedió de la siguiente manera: en una primera etapa se aumentó la presión progresivamente, hasta unos 5 GPa, y se registraron espectros Raman en la zona más comprimida de la muestra, punto blanco de la Figura 5.2a; a continuación, en una segunda etapa, se mantuvo la presión constante y se tomaron espectros en diferentes puntos a lo largo de las direcciones mostradas en la Figura 5.2a, líneas verde y rosa. Como se mencionó en el Capítulo 3, en nuestros experimentos, dada la ausencia de medio hidrostático, se genera un gradiente de estrés a lo largo de la superficie de la muestra, de manera que diferentes zonas de muestra están sometidas a diferentes valores de estrés. En la Figura 5.3 se presentan algunos de los espectros tomados a lo largo de la línea verde indicada en la Figura 5.2a, en el momento en el que el estrés en el interior de la celda es mayor.

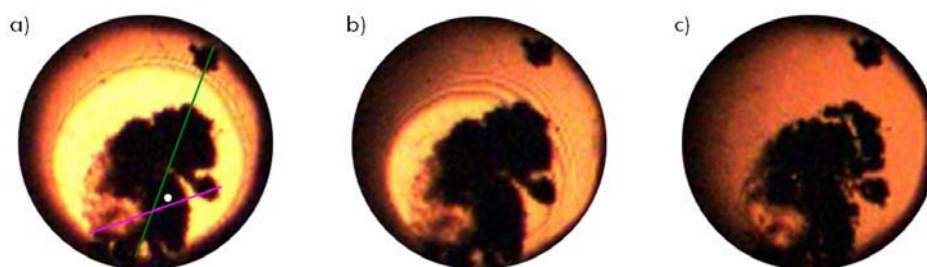


Figura 5.2. Fotografías de una muestra de grafito dentro de la celda de moissanita, en diferentes momentos de la descompresión. El punto blanco y las líneas de colores indican diferentes zonas en las que se han registrado espectros Raman.

En una tercera etapa se aflojaron paulatinamente los tornillos de la celda de moissanita, de manera que el estrés en el interior de la celda se hizo menor; tal y como se aprecia en la Figura 5.2b en la que los anillos de interferencia, que indican la zonas de máximo contacto de los yunques, disminuyen. A continuación se registraron espectros Raman nuevamente a lo largo de las direcciones mostradas en la Figura 5.2a. Se repitió esta tercera etapa cuatro veces más, hasta que los anillos de interferencia prácticamente desaparecieron, Figura 5.2c, indicando un estrés en el interior de la celda prácticamente nulo. De esta manera disponemos de seis series de medidas a diferente estrés en las mismas regiones. Los espectros registrados durante la tercera y sucesivas etapas se mostrarán más adelante, en la Sección 5.4. Como puede observarse en las diversas fotografías de la Figura 5.2, la muestra presenta un espesor no uniforme; por este motivo, los espectros mostrados presentan una relación de intensidades (A_D/A_G) tan dispar, puesto que, como veremos cuando analicemos las intensidades de las bandas, Sección 5.4, las zonas de muestra con un espesor menor, zonas prácticamente transparentes, suelen presentar una banda D mucho más intensa. No obstante, en este momento nos

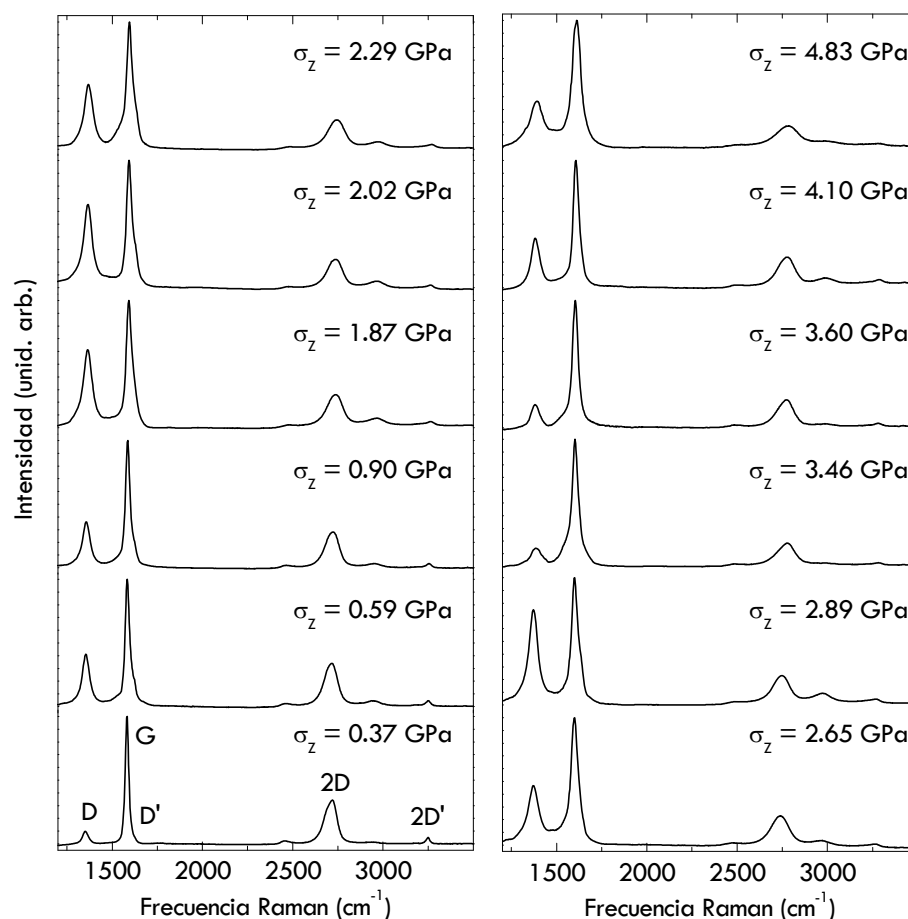


Figura 5.3. Espectros Raman del grafito sometido a diferente valor de estrés, tomados en diferentes zonas dentro de la celda de moissanita (a lo largo de la línea verde de la Figura 5.2a).

centraremos en el análisis de las frecuencias Raman que, a excepción de la banda G (ver Sección 5.4), no se ven afectadas por el grosor de la muestra.

Como comentamos en el Capítulo 3, el espectro Raman de segundo orden de la moissanita aparece en la región espectral de 1300 a 2000 cm^{-1} aproximadamente. Por lo tanto, los espectros mostrados son los espectros limpios, una vez restada la contribución de la moissanita; pero antes de llevar a cabo esta sustracción se pudo estimar el estrés en cada uno de los espectros a partir de la frecuencia Raman del sobretono 2LO de la moissanita (Sección 4.2). Por otro lado, el hecho de que algunas de las contribuciones Raman del grafito de menor intensidad (868, 1000, 1083, 1750, 2030 y 2060 cm^{-1}) aparezcan en la misma región espectral que los sobretonos y bandas de combinación de la moissanita sustraídos hace que este experimento sea insuficiente para llevar a cabo una interpretación completa del espectro.

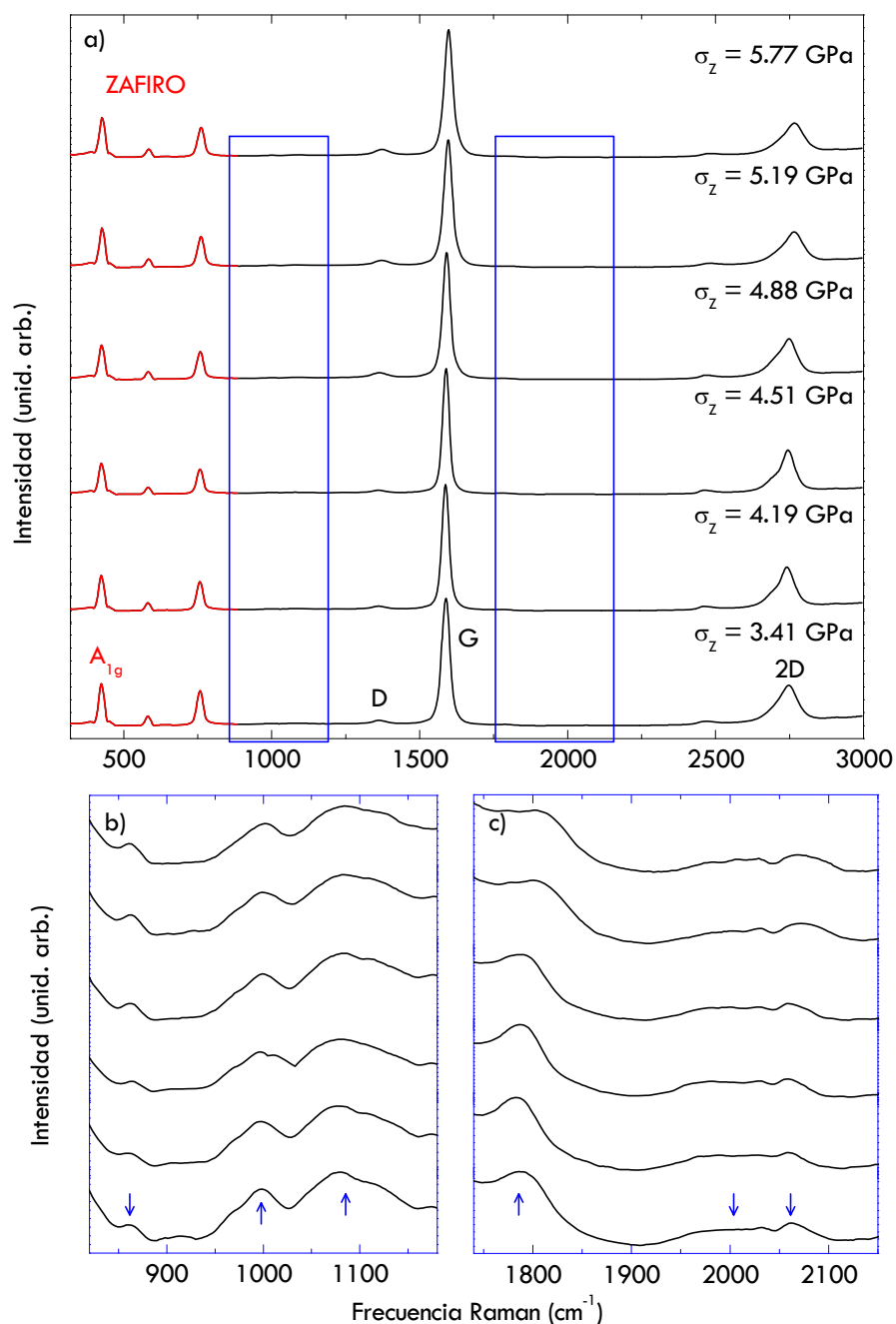


Figura 5.4. (a) Espectros Raman del grafito sometido a diferente valor de estrés, tomados en diferentes zonas dentro de la celda de zafiro. En rojo se destacan las contribuciones del zafiro. (b) y (c) Ampliación de las zonas recuadradas en azul en (a).

Por este motivo, se llevó a cabo un experimento en una celda de zafiro; para ello se dispuso una muestra de grafito de espesor homogéneo dentro de la celda, se cerró ésta hasta alcanzar un estrés de 5 GPa, aproximadamente, y se midieron

espectros Raman a lo largo del diámetro de la muestra. Algunos de estos espectros se muestran en la Figura 5.4a, en los que podemos observar como las contribuciones del zafiro aparecen por debajo de 800 cm^{-1} , dejando una ventana espectral sin contribuciones del yunque entre 800 y 3000 cm^{-1} . Obsérvese como, en estos experimentos, no se ha registrado la banda $2D'$, puesto que la ventana espectral se centró entre 300 y 3000 cm^{-1} , aproximadamente, con el fin de observar las contribuciones del zafiro. Esto nos permitió conocer simultáneamente σ_z a partir de la frecuencia Raman del fonón A_{1g} del zafiro (Sección 4.2). Aunque no se aprecie en la Figura 5.4a, si ampliamos las zonas del espectro señaladas, Figura 5.4b y c, podemos observar las bandas de menor intensidad cuyo comportamiento con el estrés será clave a la hora de interpretar algunas de las contribuciones del espectro Raman del grafito.

En el Capítulo 2 se describieron las bandas fundamentales más destacadas del espectro Raman del grafito, la banda G y las bandas asociadas a defectos D y D' . Además, se estudió el origen de la banda centrada a 868 cm^{-1} , que se denominó oTO. Como ya mencionamos entonces, la banda oTO no muestra actividad Raman en el grafito hexagonal, sin embargo, sí lo hace en el grafito romboédrico (D_{3d}). El HOPG presenta una pequeña proporción de grafito romboédrico en su composición, en torno a un 4.4% , según nuestros resultados de XRD mostrados en la Figura 5.5. De manera que, si se toman espectros Raman con un tiempo de exposición elevado, unas cuatro veces el tiempo habitual, esta banda se puede llegar a observar, como vemos en la Figura 5.4b, en la que también aparecen las bandas centradas a 1000 y 1083 cm^{-1} , denominadas banda iTA ($Kq = 0$) y T, respectivamente.

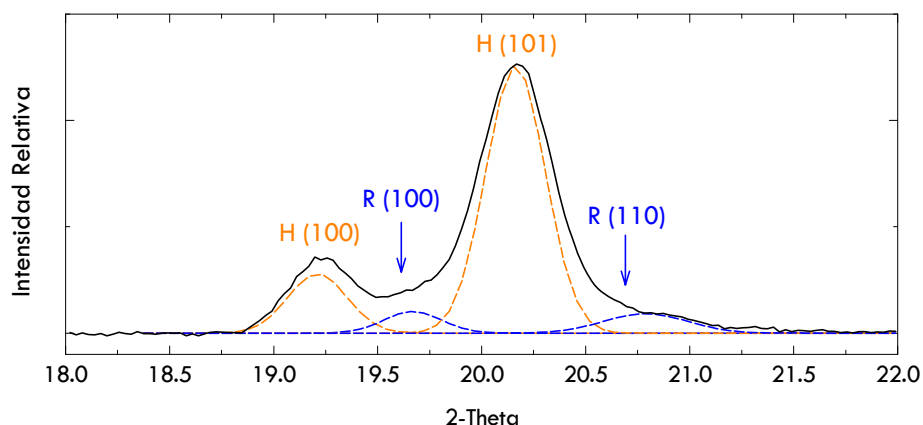


Figura 5.5. Difractograma del HOPG separado en sus diferentes contribuciones Gaussianas. Mediante H y R se indican las reflexiones correspondientes al grafito hexagonal y romboédrico, respectivamente.

La primera banda de combinación que nos encontramos es la banda centrada a 1750 cm^{-1} . Si consideramos únicamente la frecuencia Raman de dicha banda, ésta podría tratarse del sobretono $2oTO$; sin embargo, esta hipótesis, ya descartada por Kawashima y col. atendiendo a los movimientos atómicos, dentro o fuera del

plano, que describen ambas bandas,[1] no satisface los coeficientes observados con el estrés. Para comprobar este hecho, en la Figura 5.6 se representa la frecuencia de la banda centrada a 1750 cm^{-1} y de la banda oTO en función de la frecuencia de la banda D. Pese a que la intensidad de estas contribuciones es muy baja, su tendencia puede apreciarse con claridad y parece evidente que la banda a 1750 cm^{-1} no corresponde al sobretono 2oTO, pues muestra una pendiente de (2.0 ± 0.1) , mientras que la banda oTO presenta un valor prácticamente constante, (0.16 ± 0.05) . Este resultado, quizás algo sorprendente en un principio, está de acuerdo con los cálculos realizados por Cousins,[7] que predicen, para la banda centrada a 868 cm^{-1} , una pendiente con la presión ligeramente negativa, prácticamente constante. En dichos cálculos Cousins utiliza un potencial de interacción basado en el modelo de potencial original de Keating,[8,9] que incluye diversas interacciones adicionales con el fin de dar una buena descripción no sólo de las propiedades armónicas sino también de las anarmónicas, de manera que consigue una representación adecuada de las constantes elásticas, su derivada con la presión, la frecuencia de los modos ópticos de centro de zona y varios parámetros de deformación de los fonones.[10,11]

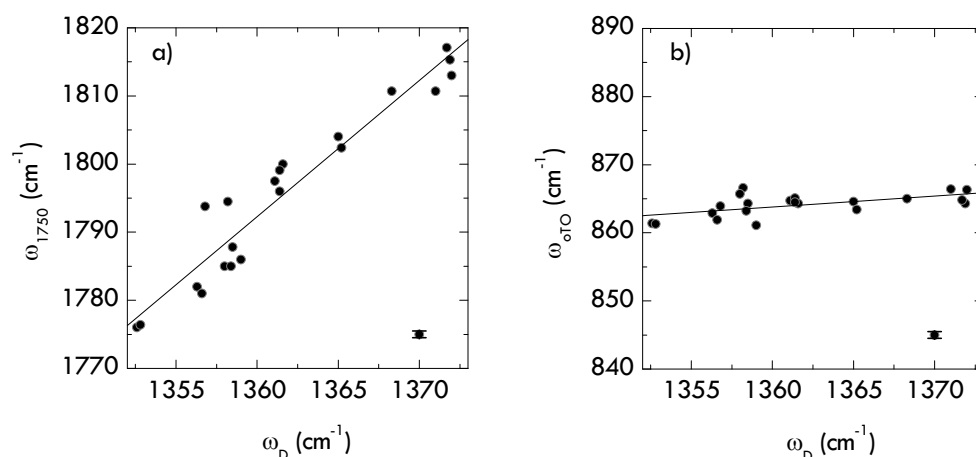


Figura 5.6. Frecuencia Raman de la banda (a) centrada a 1750 cm^{-1} y (b) oTO en función de la frecuencia Raman de la banda D, para espectros de grafito sometido a diferente grado de deformación. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal de pendientes 2.0 y 0.16, respectivamente.

En cuanto a las contribuciones centradas en torno a 2030 y 2060 cm^{-1} , no contamos con ninguna hipótesis relativa a su interpretación, puesto que sus pendientes, mostradas en la Figura 5.7a, son ligeramente negativas, (-0.16 ± 0.04) y (-0.04 ± 0.07) , respectivamente; mientras que la banda T, una de las bandas que podría estar involucrada en la aparición de las anteriores, presenta una pendiente muy baja pero positiva, (0.16 ± 0.09) , Figura 5.7b.

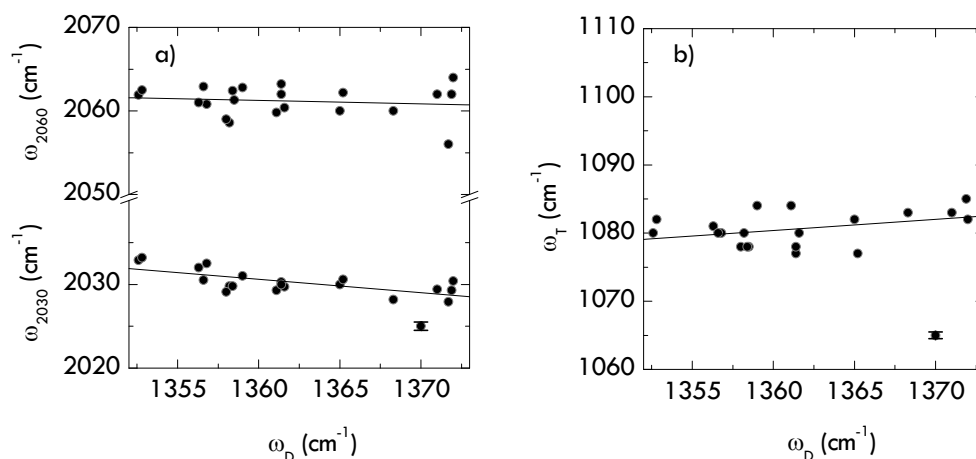


Figura 5.7. Frecuencia Raman de (a) las bandas centradas a 2030 y 2060 cm⁻¹ y (b) la banda T en función de la frecuencia Raman de la banda D, para espectros de grafito sometido a diferente grado de deformación. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal de pendientes -0.16, -0.04 y 0.16, respectivamente.

En la Figura 5.8 se muestra de nuevo el espectro Raman del grafito sometido a deformaciones de estrés, con sus diferentes contribuciones, que se mostró en la Sección 2.3. Como vemos, entre los sobretonos y bandas de combinación más intensos destacan, además de las bandas 2D y 2D', contribuciones en torno a 2442, 2935 y 3177 cm⁻¹, señaladas en rojo. El origen de estas bandas es controvertido, no existiendo todavía una única interpretación; sin embargo, el disponer de datos en función del estrés nos permite llevar a cabo una asignación inequívoca de estas bandas a partir de sus coeficientes, los cuales han de coincidir con la suma de los coeficientes de las bandas involucradas, como mencionamos anteriormente.

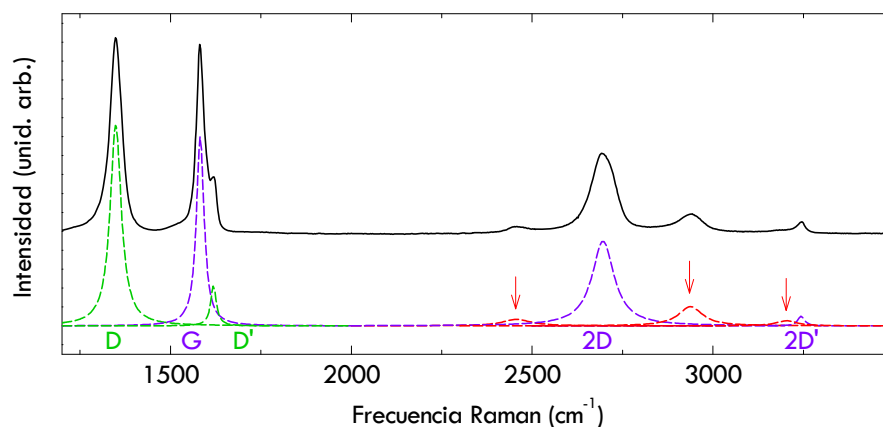


Figura 5.8. Espectro Raman del grafito sometido a grandes deformaciones de estrés. En la parte inferior se muestran las diferentes contribuciones Lorentzianas en las que se puede descomponer dicho espectro.

Como indica la Tabla 5.1, la banda centrada a 2442 cm^{-1} se venía asignando a la combinación (T+D); sin embargo, el hecho de que esta banda sea activa incluso en HOPG libre de defectos nos hizo cuestionar esta interpretación. Nuestra interpretación alternativa es que sea la banda de combinación ($\text{oTO}+\text{G}$). En la Figura 5.9 se representa la diferencia de frecuencia Raman de la banda a 2442 cm^{-1} y las bandas T y oTO frente a la frecuencia de las bandas D y G, respectivamente. Como podemos comprobar en ambos casos, los datos experimentales siguen el comportamiento descrito por una función lineal de pendiente unidad. Este hecho impide llevar a cabo una asignación inequívoca de esta banda, teniendo argumentos que avalan una u otra interpretación indistintamente. Así, si bien el contorno de la banda a asignar es muy similar a la envolvente encontrada para la banda T, pensamos que la segunda opción es más plausible pues, atendiendo a la frecuencia Raman resultante de la suma de las bandas de primer orden, la segunda interpretación se aproxima más al valor experimental, 2430 frente a 2440 cm^{-1} ; además, y quizás más importante, dicha banda provendría de la suma de dos fonones en el punto Γ , lo que estaría de acuerdo con que dicha banda se observe en todas las muestras de grafito, grafeno y nanotubos de carbono, con o sin defectos. Esta segunda asignación estaría de acuerdo con el valor del parámetro modal de Grüneisen obtenido en nuestros experimentos, como veremos en la Sección 5.2.

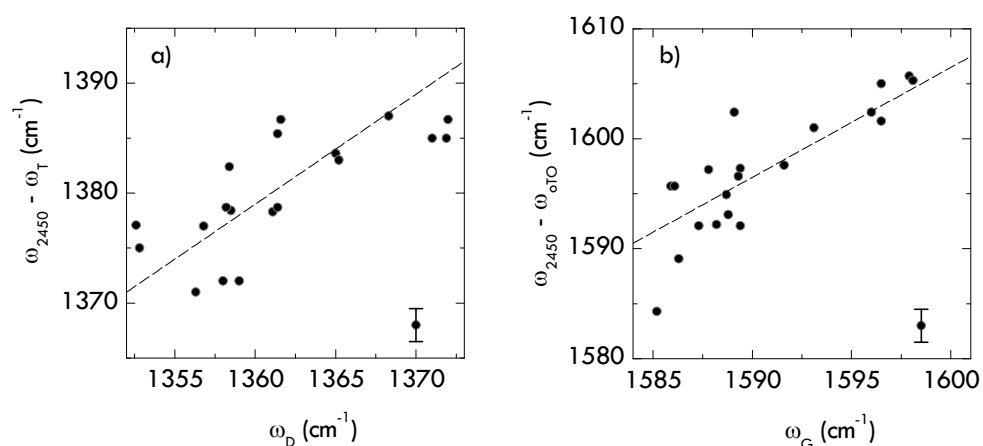


Figura 5.9. Diferencia de frecuencia Raman de la banda a 2442 cm^{-1} y (a) la banda T frente a la frecuencia de la banda D y (b) la banda oTO frente a la frecuencia de la banda G, para espectros de grafito sometido a diferente grado de deformación. Las líneas discontinuas representan una función lineal de pendiente unidad.

Como vemos en la Tabla 5.1, algunos autores observan dos contribuciones en la banda 2D, que atribuyen a los sobretonos de las dos contribuciones que también encuentran en la banda D. En nuestro caso, también se observan dos contribuciones para la banda 2D ($2D_1$ y $2D_2$); sin embargo, la banda D de nuestros espectros es una única banda Lorentziana. Como vimos en el Capítulo 2, el número de contribuciones y, por tanto, la forma de la banda 2D, dependen, entre otros factores, del número de capas de grafeno y tiene su explicación en la evolución de

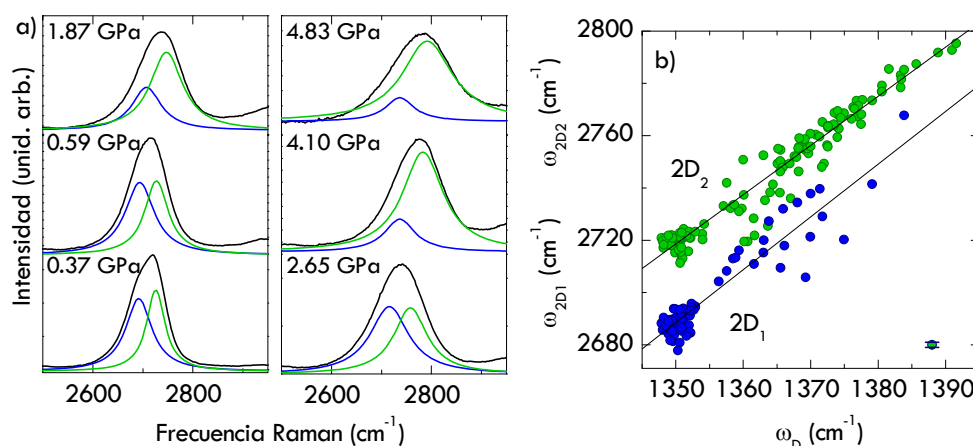


Figura 5.10. (a) Espectros Raman ampliados de grafito sometido a diferente valor de estrés, en la región de 2500 a 2950 cm⁻¹. (b) Frecuencia Raman de las dos contribuciones 2D en función de la frecuencia Raman de la banda D. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a funciones lineales de pendientes 2.02 y 1.88 para las bandas 2D₁ y 2D₂, respectivamente.

las curvas de densidad de estados al pasar de grafeno a grafito. En la Figura 5.10a se muestra una ampliación de algunos de los espectros de la Figura 5.3 en la región espectral en la que aparece la banda 2D.

Como podemos comprobar, el espectro Raman del grafito sufre un notable ensanchamiento con el estrés (que se analizará con más detalle en la Sección 5.3); debido a este ensanchamiento bajo estrés, no siempre es posible diferenciar las dos contribuciones de la banda 2D, especialmente cuando la muestra está más comprimida. Este es el motivo por el cual el número de datos para la contribución de menor frecuencia, 2D₁, mostrados en la Figura 5.10b, es inferior a mayores valores de ω_D. Cuando se disminuye el estrés, el espectro se estrecha y es posible diferenciar claramente las dos contribuciones. Como era de esperar, las pendientes frente a ω_D de ambas contribuciones son muy similares: (2.02 ± 0.08) y (1.88 ± 0.04) para 2D₁ y 2D₂, respectivamente.

La siguiente banda de combinación que encontramos en muestras de grafito sometidas a deformaciones es la banda centrada a 2935 cm⁻¹. En la Figura 5.11 queda demostrado que esta banda es la combinación (D+G) puesto que si representamos la diferencia de frecuencia Raman de la banda a 2935 cm⁻¹ y la banda G frente a ω_D los datos siguen el comportamiento descrito por una función lineal de pendiente unidad.

Por último, junto con la banda recientemente interpretada como 2D' aparece una pequeña contribución a frecuencias Raman ligeramente inferiores, alrededor de 3177 cm⁻¹, tal y como se observa en el espectro insertado en la Figura 5.13a. La interpretación de estas dos bandas se hará de manera conjunta, y para ello empezaremos por estudiar el comportamiento de las bandas G y D'. El hecho de que los espectros Raman del grafito sometido a grandes deformaciones de estrés

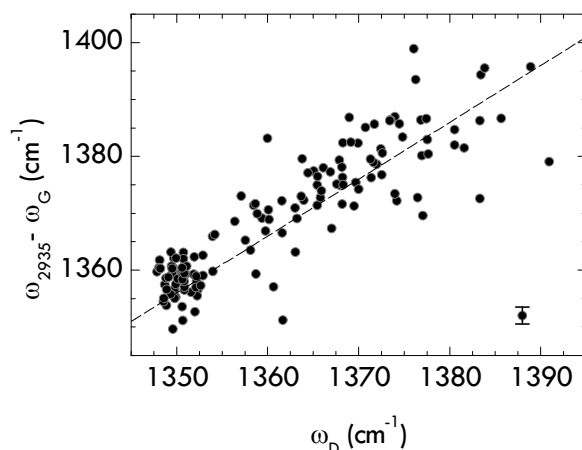


Figura 5.11. Diferencia de frecuencia Raman de la banda a 2935 cm^{-1} y la banda G frente a la frecuencia de la banda D, para espectros de grafito sometido a diferente grado de deformación. La línea discontinua representa una función lineal de pendiente unidad.

presenten, en muchas ocasiones, una banda D' de notable intensidad nos ha permitido evaluar el desplazamiento en frecuencia Raman de esta banda. En la Figura 5.12a se representa la frecuencia Raman de la banda G frente a ω_D y se observa un aumento de ω_G a medida que aumenta ω_D con una pendiente de (0.693 ± 0.007) . Al representar la frecuencia Raman de D' en función de ω_D , Figura 5.12b, se obtiene un coeficiente similar al observado para la banda G, (0.69 ± 0.02) , aunque estos valores presentan una dispersión mayor que en el caso de la banda G.

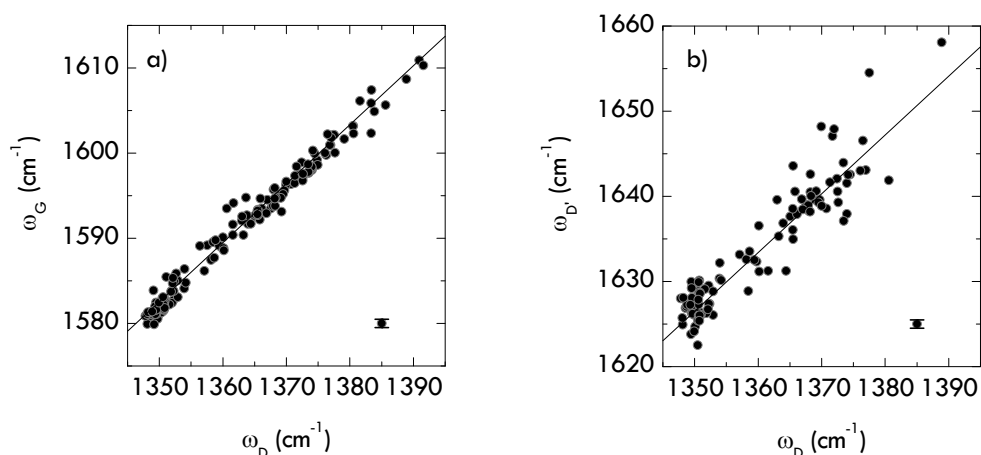


Figura 5.12. Frecuencia Raman de las bandas (a) G y (b) D' en función de la frecuencia Raman de la banda D, para espectros del HOPG sometidos a diferente grado de deformación. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal de pendiente 0.69.

Esto se debe a dos factores, por un lado la menor intensidad de la banda D' en comparación con G y, por otro lado, la proximidad de ambas bandas en frecuencia. Estos dos factores hacen que en ocasiones la banda D' quede oculta tras el fondo de la banda G; no obstante, la gran cantidad de datos disponibles nos permiten determinar la pendiente de la banda D' con bastante precisión.

El hecho de que ambas bandas, G y D', presenten una misma variación de frecuencia Raman a medida que se comprime la capa de grafeno es clave y de gran ayuda a la hora de llevar a cabo una interpretación de los sobretonos. Atendiendo a la frecuencia Raman a la que aparece la banda centrada a 3177 cm^{-1} , ésta puede asignarse al sobretono de la banda G; si es así, deberá presentar un coeficiente doble del que presenta la banda de primer orden de la que proviene. Además, puesto que las bandas G y D' presentan el mismo coeficiente respecto a ω_D , la banda centrada a 3177 cm^{-1} y la banda 2D' también deben tener un coeficiente análogo, en torno a 1.4.

En la Figura 5.13a se han representado las frecuencias Raman de estos sobretonos en función de ω_D y vemos como los datos reproducen el comportamiento esperado, se desplazan de forma paralela y siguen la función lineal de pendiente 1.4 representada, doble de la que presentan las bandas de primer orden, confirmando que se trata de las bandas 2G y 2D'. Las pendientes obtenidas del ajuste de estos datos a una función lineal se mostrarán más adelante, en la Tabla 5.2.

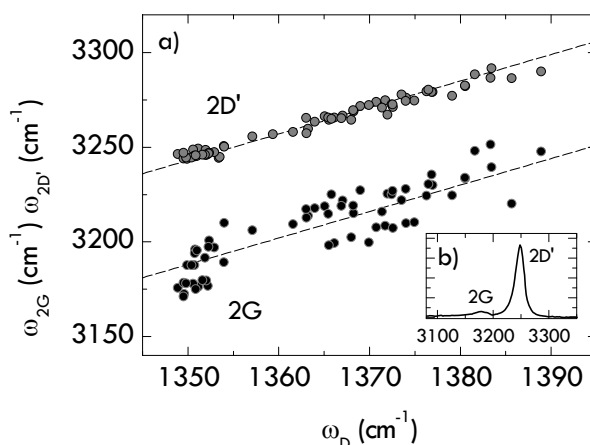


Figura 5.13. Frecuencia Raman de las bandas 2G y 2D' en función de la frecuencia Raman de la banda D, para espectros de grafito sometidos a diferente grado de deformación. Las líneas discontinuas representan dos funciones lineales paralelas de pendiente 1.4. (b) Insertado, se muestra el espectro Raman ampliado del grafito en la región espectral de 3100 a 3350 cm^{-1} .

Por el contrario, en muestras de nanotubos de carbono de doble pared (DWCNT) se ha observado que la diferencia de frecuencia Raman entre ambos sobretonos disminuye con el estrés, haciéndose indistinguible para un estrés superior a 5 GPa,[12] como se muestra en la Figura 5.14.

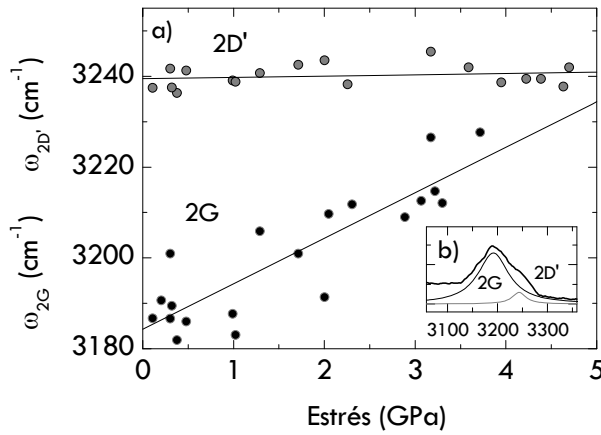


Figura 5.14. (a) Frecuencia Raman de las bandas 2G y 2D' en función del estrés, para espectros de DWCNT sometidos a diferente grado de deformación. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal de pendiente 10 y 0.3 para las bandas 2G y 2D', respectivamente. (b) Insertado, se muestra el espectro Raman ampliado de DWCNT en la región espectral de 3100 a 3350 cm^{-1} .

Este hecho es un reflejo de cómo se modifican las curvas de fonones con el estrés, en este caso en concreto, la curva del fonón LO. A la vista de estos resultados pudimos concluir que el máximo cerca del punto Γ , consecuencia de la anomalía de Kohn [13] y responsable de la aparición de la banda D', parece suavizarse con el estrés, tal y como se muestra en la Figura 5.15a, para el caso de los DWCNT. Mientras que, los presentes resultados para muestras de grafito parecen indicar que el estrés, hasta el valor máximo alcanzado en el experimento (unos 5 GPa) no afecta a la forma de la curva de dispersión de dicho fonón en el grafito, Figura 5.15b.

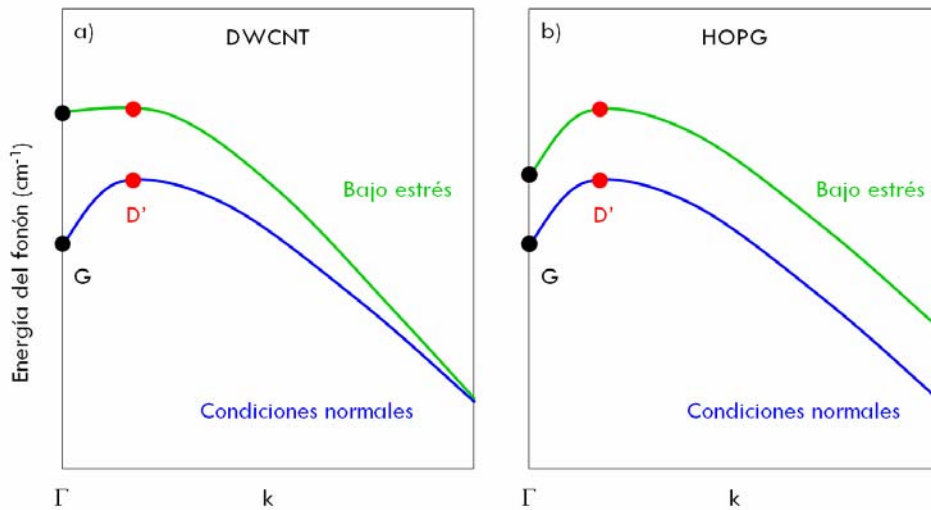


Figura 5.15. Evolución de la curva de dispersión del fonón LO con el estrés para (a) DWCNT y (b) HOPG.

5.2. PARÁMETROS MODALES DE GRÜNEISEN

Como se ha comentado a lo largo de esta Tesis Doctoral, la estimación del estrés al que están sometidas las muestras en nuestros experimentos es tal vez el aspecto más controvertido. No obstante, una manera de evaluar el desplazamiento en frecuencia Raman de las contribuciones del espectro es tomar la frecuencia de una de ellas como referencia, como se hizo en estudios análogos en muestras de DWCNT.[14] Para tal efecto, la banda más conveniente como referencia es la banda D o, en aquellos casos en las que ésta no aparezca, la banda 2D. Como ya indicamos someramente en el Capítulo 2 y posteriormente analizaremos con detalle en la Sección 5.4, la frecuencia Raman de la banda G aumenta notablemente a medida que disminuye el tamaño cristalino en el plano basal, L_a ; fenómeno que se ha comprobado en nuestros experimentos como consecuencia del estrés; por ello no es conveniente usar dicha banda como referencia.

En figuras mostradas anteriormente, al llevar a cabo la asignación de las contribuciones presentes en el espectro Raman del grafito, se ha presentado la frecuencia Raman de algunas de las contribuciones frente a la frecuencia Raman de la banda D; no obstante, resumimos dichas representaciones en la Figura 5.16 con el fin de obtener los coeficientes ($d\omega_i/d\omega_D$) que se recogen en la Tabla 5.2.

A pesar de que, a priori, no podemos calcular la presión en el interior de la celda, podemos conocer el estrés a lo largo de la dirección axial a partir del espectro Raman del yunque, como ya demostramos en la Sección 4.2. Así, cuando se emplean yunques de moissanita, el espectro Raman de segundo orden del yunque se registra junto con el de la muestra y, por lo tanto, podemos estimar σ_z a partir de la frecuencia Raman del sobretono 2LO, cuyo coeficiente ($d\omega/d\sigma_z$) conocemos.

También comprobamos, en esa misma Sección, que cuando aparecen componentes de cizalla adicionales, el espectro Raman de la moissanita se ensancha y la frecuencia presenta una pendiente anómala en función del estrés. Aunque concluimos que dicho ensanchamiento no tenía lugar si se intercalaba una junta metálica entre ambos yunques. Afortunadamente, tampoco se ha observado la aparición de componentes de cizalla al intercalar una muestra de grafito entre los yunques; por lo tanto, el desplazamiento de la banda 2LO de la moissanita nos proporciona una estimación fiable de σ_z . Además, la ausencia de ensanchamiento permite sustraer de forma efectiva el espectro de la moissanita y obtener espectros limpios de alta calidad, que serán los que se muestren en la Sección 5.4.

Para obtener la variación de las frecuencias Raman con el estrés se ha representado la frecuencia de la banda D frente a σ_z en la Figura 5.17. A partir de la pendiente de esta representación, $(9.2 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, se han obtenido las pendientes para el resto de las contribuciones que se relacionan en la cuarta columna de la Tabla 5.2.

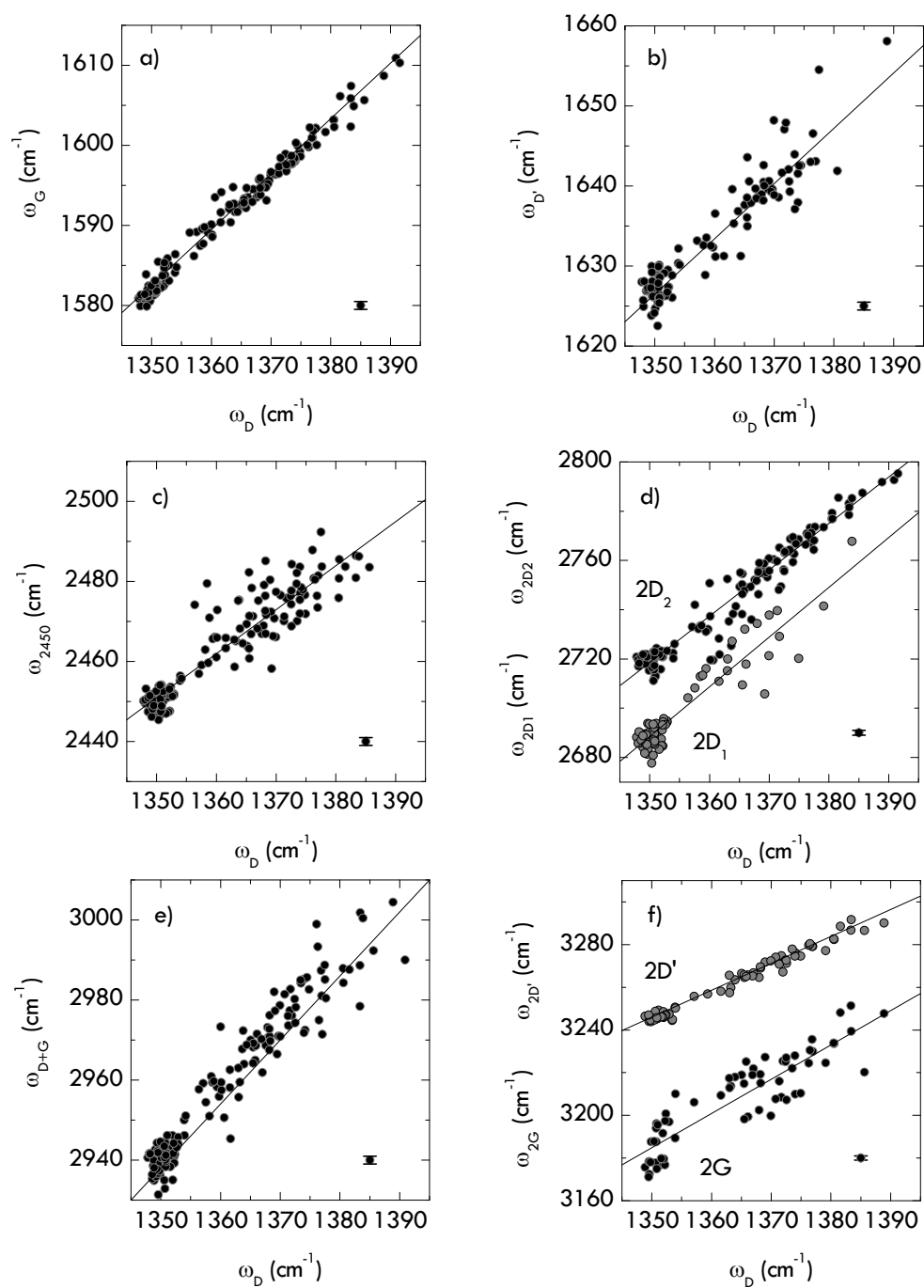


Figura 5.16. Frecuencia Raman de la bandas de grafito sometido a estrés en función de la frecuencia Raman de la banda D. Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal cuyos coeficientes se resumen en la Tabla 5.2.

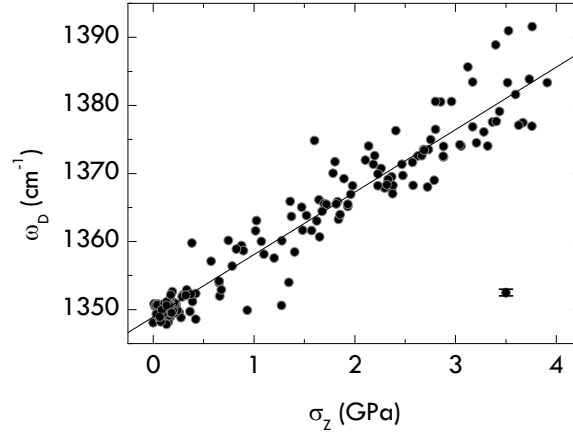


Figura 5.17. Frecuencia Raman de la banda D en función de σ_z . La línea continua representa el ajuste de los datos a una función lineal de pendiente $9.2 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$.

El reciente aislamiento del grafeno ha despertado un creciente interés en conocer las propiedades mecánicas de este material y actualmente existen numerosos trabajos en la literatura que estudian la respuesta mecánica del grafeno bajo diferentes condiciones, siendo inevitable su comparación con el grafito.[15] Para evaluar estas propiedades mecánicas se suele recurrir al parámetro modal de Grüneisen (γ_i), cuyo valor y definición depende de las condiciones de presión o tensión a las que se somete la muestra. En nuestros experimentos, el grafito se encuentra sometido a estrés biaxial, como veremos en la siguiente sección; en estas condiciones, la definición adecuada del parámetro modal de Grüneisen, detallada en la Sección 4.2 al estudiar el efecto de la no hidrostaticidad sobre este parámetro, es la siguiente:

$$\gamma_i = \frac{\delta\omega_i}{2\omega_i^0 \varepsilon_{2D}} \quad \text{Ecuación 5-1}$$

donde ε_{2D} es la deformación en el plano (denominada ε_R en la Sección 4.2).

Nuestras condiciones experimentales no permiten obtener valores absolutos de dicho parámetro; puesto que, aún conociendo cuanto vale el estrés en la dirección radial, σ_R , desconocemos su relación con ε_{2D} . No obstante, podemos obtener la relación entre los parámetros modales de Grüneisen de las contribuciones del grafito a partir de la expresión:

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_D} = \frac{\delta\omega_i}{\delta\omega_D} \frac{\omega_D^0}{\omega_i^0} = \frac{d\omega_i}{d\omega_D} \frac{\omega_D^0}{\omega_i^0} \quad \text{Ecuación 5-2}$$

Los resultados se resumen en la Tabla 5.2 y cabe resaltar que algunos de ellos es la primera vez que se determinan. Hemos incluido también los parámetros relativos a la banda G, dado que es el resultado que más frecuentemente se encuentra en la literatura.

Tabla 5.2. Frecuencia Raman (en cm^{-1}) en condiciones estándar (532.0 nm), coeficientes ($d\omega_i/d\omega_D$) y ($d\omega_i/d\sigma_z$) (en $\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$) calculados, relación (γ_i/γ_D) y (γ_i/γ_G) para las contribuciones más intensas del espectro Raman del grafito.

Banda	ω_i^0	$d\omega_i/d\omega_D$	$d\omega_i/d\sigma_z$	γ_i/γ_D	γ_i/γ_G
D	1350.2	1.000	9.2 ± 0.2	1	1.69
G	1580.3	0.693 ± 0.007	6.4	0.59	1
D'	1622.2	0.69 ± 0.02	6.3	0.57	0.97
oTO+G	2442.2	1.10 ± 0.04	10.1	0.61	1.03
2D ₁	2681.6	2.02 ± 0.08	18.6	1.02	1.73
2D ₂	2722.2	1.88 ± 0.04	17.3	0.93	1.58
D+G	2934.9	2.02 ± 0.08	18.6	0.93	1.58
2G	3177.1	1.20 ± 0.1	11.4	0.51	0.86
2D'	3246.7	1.22 ± 0.02	11.2	0.51	0.86

A la vista de estos resultados podemos concluir que, para aquellas vibraciones en las que está involucrada la banda D, los valores de (γ_i/γ_G) toman valores en torno a 1.6; mientras que, para las demás vibraciones, el valor de este parámetro oscila en torno a la unidad. Estos resultados están en excelente acuerdo con los valores obtenidos a partir de diversos trabajos experimentales y teóricos, recogidos en la Tabla 5.3, encontrados en la literatura tanto para el grafito como para el grafeno, en aquellas contribuciones en las que, hasta donde nosotros sabemos, se ha podido obtener esta información.

Tabla 5.3. Relación de los parámetros modales de Grüneisen, (γ_D/γ_G) y ($\gamma_{D'}/\gamma_G$), tomados de la literatura.

Banda	γ_i/γ_G	Sistema	Condiciones	Referencia
D	1.78	grafeno	tensión uniaxial	[16]
	1.58	grafeno	tensión biaxial	[17]
	1.57	grafito	presión hidrostática	[18-21]
D'	0.81	grafeno	tensión uniaxial	[16]
	0.96	grafito	presión hidrostática	[18-21]

El hecho de que las contribuciones en las que está involucrada la banda D presenten un parámetro modal de Grüneisen mayor que aquellas relacionadas con

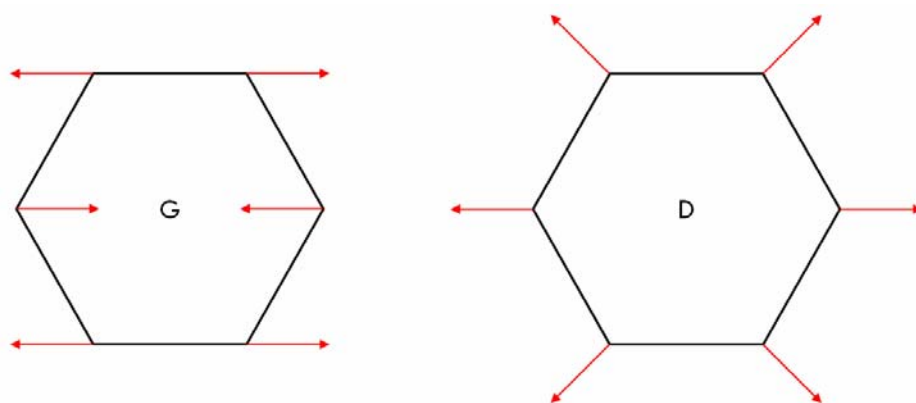


Figura 5.18. Movimientos atómicos dentro de la lámina de grafeno que dan origen a las bandas Raman G y D.

la banda G tiene sentido si tenemos en cuenta los movimientos atómicos que originan ambas bandas, mostrados en la Figura 5.18. Mientras que la banda G consiste en vibraciones entre dos átomos, análogas a las vibraciones de una molécula diatómica, la banda D requiere del movimiento cooperativo de los seis átomos de un hexágono de la red del grafeno,[22] por lo que la constante de fuerza involucrada en esta vibración ha de ser mayor.

5.3. ESTRÉS Y ROZAMIENTO ENTRE CAPAS DE GRAFITO

Como hemos observado en la Tabla 5.2 todas las bandas Raman se desplazan a mayores frecuencias cuando aumentamos σ_z . Como vemos en la Figura 5.18, la banda G consiste en una vibración longitudinal en el plano de grafeno. El hecho de que esta banda se desplace a mayores frecuencias implica que el enlace C–C se fortalece a medida que aumenta σ_z y, por lo tanto, debe existir una componente radial de estrés dirigida hacia el centro de la celda, véase la Figura 5.19, que aumente con σ_z . En el Capítulo 4 concluimos que, tanto en los yunques de moissanita como en los de zafiro, por encima de un estrés axial crítico, σ_z^c , aparecen componentes de cizalla que hacen que σ_z disminuya al alejarnos del centro de la celda, en cualquiera de las direcciones del espacio. Por lo tanto, en la superficie de los yunques se genera un estrés en la dirección radial hacia el exterior de la celda, σ_R , cuyo valor se determinó en la Sección 4.3; pero, al estar la muestra de grafito contenida en un determinado volumen, este estrés provoca la compresión en la dirección radial en lugar de la elongación de la capa de grafeno. Dicho estrés, en ausencia de rozamiento, afectaría únicamente a la primera capa de grafeno en contacto con el yunque; sin embargo, como indicamos en la Sección 3.2, la penetración del haz de la radiación de excitación, 532.0 nm, en la muestra de grafito es de alrededor de 90 capas por lo que el comportamiento que estamos observando corresponde a todo el volumen de muestra estudiado. Deducimos, por tanto, que ha de existir una fuerza de rozamiento (σ_μ) que se opone a la ejercida

por los yunques y hace que σ_R se transmita a toda la muestra. Aunque éstas son las dos fuerzas que principalmente están actuando sobre la muestra, no debemos olvidar el efecto de la componente elástica C_{13} del grafito.* En la Figura 5.19 se muestra la descomposición de fuerzas que actúan sobre el grafito en nuestras condiciones experimentales; el módulo de las flechas está escalado respecto a la magnitud de dichas fuerzas, alguna de las cuáles se calculan a continuación.

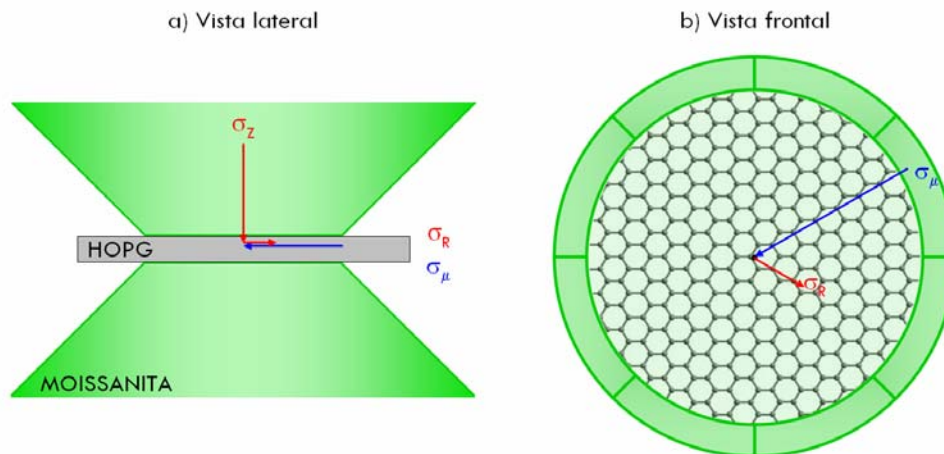


Figura 5.19. Componentes de estrés que actúan sobre la muestra de grafito dentro de una celda de moissanita visto (a) lateralmente y (b) frontalmente, a través de uno de los yunques.

En el Capítulo 4 se llevó a cabo un exhaustivo estudio de los yunques de zafiro y moissanita bajo condiciones de presión no hidrostática. Recordemos aquí que se llegó a la conclusión de que, para el caso de los yunques de moissanita, la relación σ_Z/σ_R es de 1.61.

Por otro lado podemos calcular el estrés efectivo que actúa sobre el grafito, σ_{ef} , a partir de trabajos previos encontrados en la literatura en los que estudian el comportamiento del grafito bajo diferentes condiciones de presión. Como podemos apreciar en la Figura 5.20, la banda G presenta un comportamiento bajo presión independiente de las condiciones de presión/estrés: en naranja se representa la presión en función de la frecuencia Raman de dicha banda obtenida por Hanfland y col. en condiciones hidrostáticas,[19] mientras que en verde se muestran los resultados de Goncharov bajo condiciones tanto hidrostáticas como no hidrostáticas.[23]

A partir del ajuste de estos datos podemos obtener dos series de valores de σ_{ef} ; la primera la obtenemos a partir de los datos de la referencia [19] según la expresión:

* El efecto de la componente C_{13} del yunque está incluido en el valor de σ_R , de acuerdo a como se ha determinado dicha magnitud en el Capítulo 4.

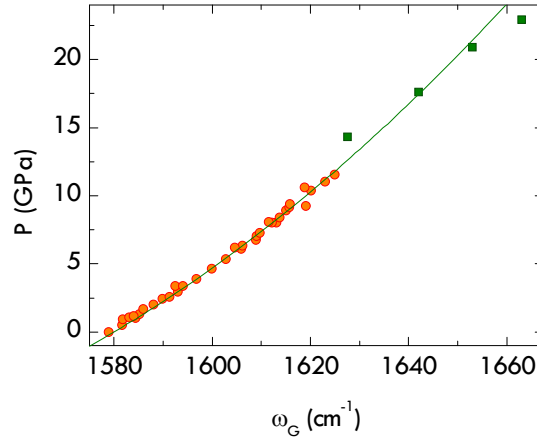


Figura 5.20. Presión en función de la frecuencia Raman de la banda G; en naranja se muestran los resultados de la referencia [19] bajo condiciones hidrostáticas y en verde los de la referencia [23] bajo condiciones hidrostáticas (línea) y no hidrostáticas (símbolos).

$$\frac{\omega_G}{\omega_G^0} = \left[\left(\frac{\delta_0}{\delta'} \right) P + 1 \right]^{\delta'} \quad \text{Ecuación 5-3}$$

donde $\delta_0 = (2.960 \pm 0.001) \text{ GPa}^{-1}$ y $\delta' = (0.080 \pm 0.005)$; y la segunda serie de valores a partir de los datos de la referencia [23] con la expresión:

$$P = A \left(\frac{\omega_G}{\omega_G^0} - 1 \right) + B \left(\frac{\omega_G}{\omega_G^0} - 1 \right)^2 \quad \text{Ecuación 5-4}$$

donde $A = (336 \pm 12) \text{ GPa}$ y $B = (2753 \pm 344) \text{ GPa}$.

Obtenemos dos series de valores de σ_{ef} muy similares, por lo que, en lo sucesivo, utilizaremos la media aritmética. Por otra parte, podemos obtener σ_μ como diferencia entre σ_{ef} y σ_R , teniendo en cuenta, eso sí, que ésta última sólo aparece cuando $\sigma_z > 1.5 \text{ GPa}$, tal y como quedó demostrado en el Capítulo 4:

$$\sigma_\mu = \sigma_{ef} - \sigma_R \quad \text{Ecuación 5-5}$$

Recientemente se ha concluido que el rozamiento entre capas de grafeno aumenta a medida que la distancia entre capas disminuye, siendo este aumento menor (en torno a un 2 %) cuando las diferentes capas no guardan ningún orden a lo largo del eje c.[24] En este estudio también se evalúa qué influencia tiene sobre el rozamiento el ángulo de deslizamiento de una capa sobre otra (φ), tanto para muestras con orden de apilamiento como para muestras desordenadas. En dicha referencia se estudian, además, muestras que presentan distintos tipos de defectos en la lámina de grafeno, concluyéndose que en muestras ordenadas, como son nuestras muestras de grafito, la presencia de defectos no parece modificar la

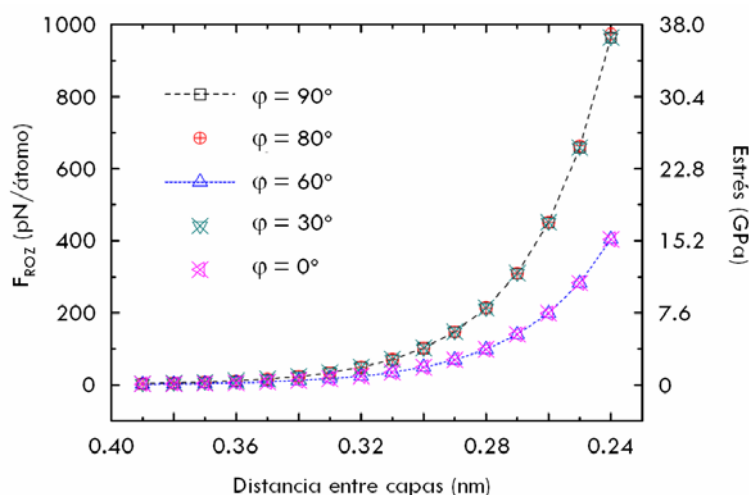


Figura 5.21. Fuerza de rozamiento en función de la distancia entre capas de grafeno ordenadas, para diferentes ángulos de deslizamiento, tomado de la referencia [24]. En el eje de la derecha se ha añadido el valor de estrés calculado de acuerdo con la Ecuación 5-6.

fricción entre capas. En la Figura 5.21 se reproduce uno de los resultados de dicho trabajo, para muestras ordenadas y sin defectos, que utilizaremos posteriormente para analizar nuestros datos.

El grafito, tanto hexagonal como romboédrico, consiste en capas de grafeno ordenadas a lo largo de la dirección axial, por lo tanto debería seguir un comportamiento como el mostrado en la Figura 5.21, independientemente de la presencia de defectos. Para poder comparar nuestros resultados con los de la referencia [24] primeramente hemos de transformar las unidades de la fuerza de rozamiento, expresada en pN/átomo por los autores, a unidades de estrés y después calcular la distancia entre capas, como se detallará a continuación.

Para transformar la fuerza de rozamiento a Pa (N/m^2) únicamente debemos calcular la superficie efectiva de un átomo de carbono en la red hexagonal del grafeno. Si consideramos que en un hexágono de la red tenemos dos átomos de carbono, tal y como se demuestra en la Figura 5.22, la superficie efectiva del átomo será la mitad del área de dicho hexágono, de lado 1.42 Å. Obtenemos así la siguiente relación:

$$1 \text{ pN/átomo} = 0.38 \text{ pN/Å}^2 = 0.38 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 0.038 \text{ GPa} \quad \text{Ecuación 5-6}$$

Para obtener la distancia entre las capas de grafeno recurrimos nuevamente a la literatura, referencia [20], donde estudian la variación de los parámetros de red con la presión mediante XRD. La ecuación de estado que emplean para relacionar ambos parámetros es la ecuación de Murnaghan lineal, análoga a la descrita en la Sección 4.2:

$$\frac{r}{r_0} = \left(\frac{\beta'}{\beta_0} P + 1 \right)^{-1/\beta'}$$

Ecuación 5-7

donde, para el caso del parámetro c , se emplean los siguientes valores: $\beta' = 10.8$, $\beta_0 = 35.7$ GPa y $c_0 = 0.6706$ nm. De modo que podemos obtener la distancia entre capas como $\frac{1}{2} c$, a partir de σ_z .

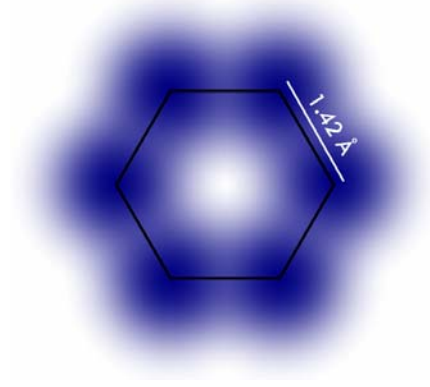


Figura 5.22. Hexágono de una red de grafeno, en la que tenemos dos átomos de carbono.

Comparamos nuestros resultados con los obtenidos en la referencia [24] en la Figura 5.23a, donde se representa la fuerza de rozamiento, σ_{μ} en función de la distancia entre capas.

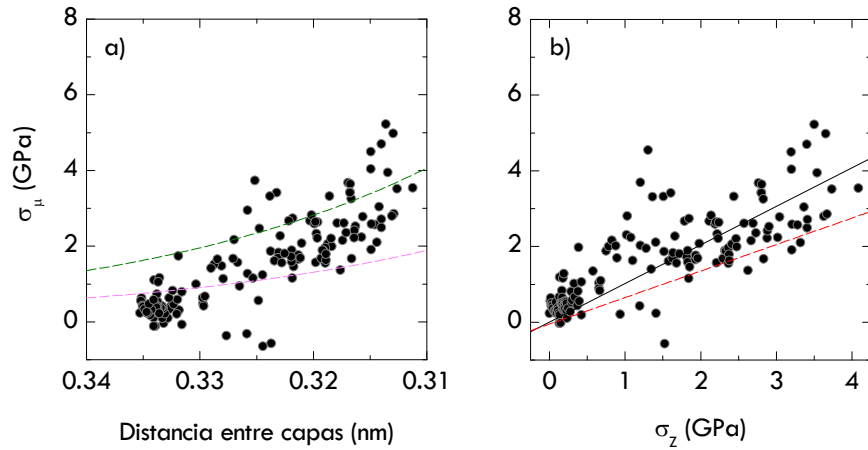


Figura 5.23. (a) Fuerza de rozamiento en función de la distancia entre capas. Las líneas discontinuas representan los resultados tomados de la referencia [24] para ángulos de deslizamiento entre capas de 0 a 90°. (b) Fuerza de rozamiento en función del estrés axial. La línea negra continua representa el ajuste de los datos a una función lineal con ordenada en el origen fija en 0 GPa y pendiente unidad. La línea roja discontinua representa una función lineal de pendiente 0.7.

En la Figura 5.23a se observa como nuestros datos son del mismo orden de magnitud que los de la referencia [24] y están comprendidos entre las líneas rosa y

verde que representan los dos comportamientos posibles para todos los ángulos de deslizamiento de una capa de grafeno sobre otra, mostrados en la Figura 5.21. Una vez comprobado que el comportamiento es el esperado y que nuestros valores de σ_{μ} son del orden de los encontrados en la literatura estamos en condiciones de obtener el valor del coeficiente de rozamiento (μ) del grafito; para ello se ha de representar la fuerza de rozamiento en función del estrés a lo largo de la dirección perpendicular a las capas de grafeno, Figura 5.23b.

Como vemos, los datos de esta figura siguen un comportamiento lineal a lo largo de todo el intervalo mostrado; por lo que podemos concluir que μ permanece constante con el estrés (hasta unos 5 GPa) y, gracias a ello, su valor se puede estimar a partir del ajuste de los resultados a una función lineal. Obtenemos un coeficiente de rozamiento de (1.02 ± 0.03) , valor ligeramente superior al que presenta el grafito en diferentes atmósferas;[25] como por ejemplo en atmósfera de argón (0.7), línea roja discontinua de la Figura 5.23b.

Como acabamos de comentar, sobre la muestra de grafito están actuando principalmente dos efectos: el estrés ejercido por el yunque, σ_R , y la fuerza de rozamiento, σ_{μ} ; salvo por debajo del valor de estrés crítico, $\sigma_Z^C = 1.5$ y 2.3 GPa, donde la moissanita y el zafiro, respectivamente, no generan estrés en la dirección radial, tal y como se concluyó en la Sección 4.3. De acuerdo con esto, la descomposición de fuerzas es diferente antes y después de alcanzar el estrés crítico. Por debajo de $\sigma_Z = 1.5$ GPa, para el caso de la moissanita, se debería cumplir que:

$$\sigma_{ef} = \sigma_{\mu} + \sigma_R = \sigma_{\mu} + 0 = \sigma_Z \quad \text{Ecuación 5-8}$$

puesto que $\mu = 1$. Mientras que, por encima del estrés crítico ambas componentes de estrés, σ_R y σ_{μ} , están contribuyendo al estrés efectivo que actúa sobre la muestra de grafito.

Este fenómeno se ve reflejado en la Figura 5.24, donde se representa σ_{ef} en función de σ_Z . Por debajo de $\sigma_Z = 1.5$ GPa los datos deberían seguir el comportamiento descrito por una función lineal de pendiente unidad (línea roja de la Figura 5.24), de acuerdo con la Ecuación 5-8, mientras que a partir de $\sigma_Z = 1.5$ GPa deberían alejarse del comportamiento descrito por dicha función, tal y como vemos que ocurre en la Figura 5.24. Para conocer la relación entre σ_{ef} y σ_Z una vez superado el estrés crítico se ajustan los resultados, únicamente a partir de $\sigma_Z = 1.5$ GPa, a una función lineal y se obtiene una pendiente (1.51 ± 0.04) , mostrada mediante una línea verde. Cómo vemos, dentro de la dispersión de nuestros resultados, esta función reproduce el comportamiento de σ_{ef} en todo el intervalo de estrés axial; por lo que, de ahora en adelante, emplearemos únicamente la siguiente relación para conocer el estrés efectivo sobre el grafito a partir del estrés axial ejercido por el yunque de moissanita:

$$\sigma_{ef} = 1.5 \sigma_Z \quad \text{Ecuación 5-9}$$

Como consecuencia de esta aproximación, es posible que, al representar diferentes

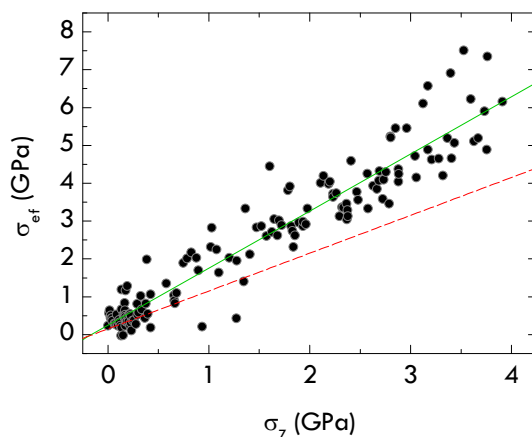


Figura 5.24. Estrés efectivo en función del estrés axial. La línea roja discontinua representa una función lineal de pendiente unidad y la línea verde continua representa el ajuste de los datos a una función lineal de pendiente 1.51.

parámetros del espectro Raman del grafito en función del estrés efectivo, por debajo de 1.5 GPa se observe un comportamiento ligeramente diferente al hábito general (siendo el comportamiento correcto el observado a partir de 1.5 GPa); como ocurre, por ejemplo, con las anchuras normalizadas* de las principales contribuciones Raman de primer orden del grafito, representadas en función del estrés efectivo en la Figura 5.25. A pesar de la dispersión de los resultados se puede intuir un ligero cambio de pendiente en torno al valor de estrés crítico.

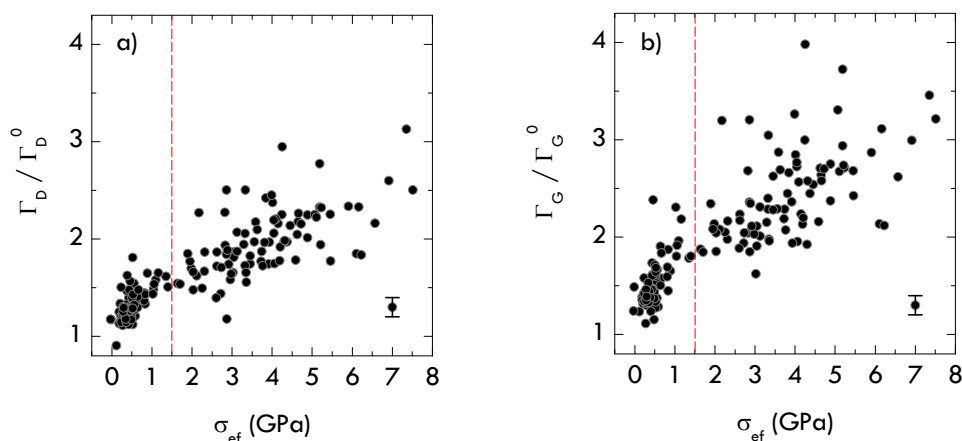


Figura 5.25. Anchura normalizada de las contribuciones Raman más intensas de primer orden del grafito en función del estrés efectivo. Las líneas rojas discontinuas señalan el estrés a partir del cual se observa el cambio de comportamiento.

* Por anchura normalizada nos referimos al cociente entre la anchura de la banda en unas determinadas condiciones de estrés y la anchura de esa misma banda en condiciones normales Γ_i / Γ_i^0 .

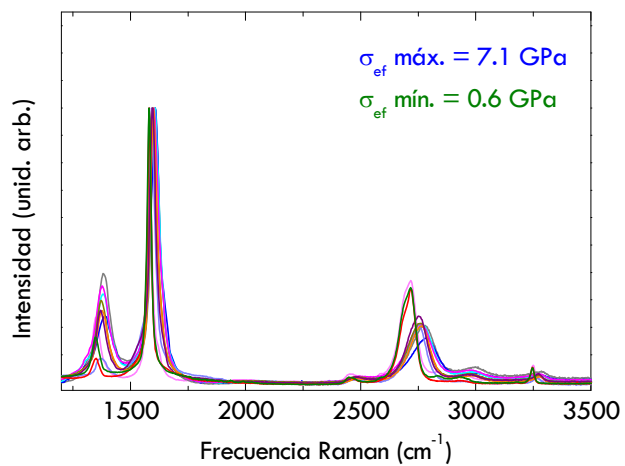
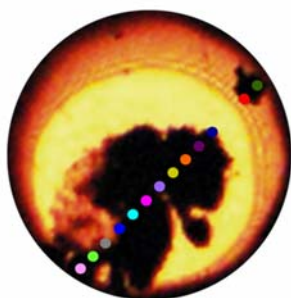
5.4. DEFECTOS Y ESTRÉS LÍMITE EN EL GRAFITO

Como vimos en el experimento descrito en la Sección 5.1, en el que una muestra de grafito es sometida a estrés dentro de una celda de moissanita, la forma del espectro Raman depende del espesor de la muestra; así, en una muestra heterogénea, la intensidad de las bandas asociadas a defectos, D y D', varía notablemente al tomar el espectro en una región o en otra adyacente, independientemente del estrés efectivo de cada zona en concreto. Como comentamos al explicar este experimento, primeramente se comprime la muestra de grafito y después, progresivamente, se va disminuyendo el estrés en la celda. En la Figura 5.26 se muestran fotografías de la muestra de grafito dentro de la celda de moissanita en diferentes momentos de la descompresión. Se comprueba que el estrés axial es cada vez menor ya que el tamaño de los anillos de interferencia disminuye. A la derecha, se muestran los espectros tomados en cada uno de los puntos indicados en las fotografías. Puesto que la muestra tiene espesor muy heterogéneo, los espectros mostrados presentan una banda D de intensidad muy variable, siendo esta intensidad muy superior en aquellas zonas de menor espesor, casi transparentes.

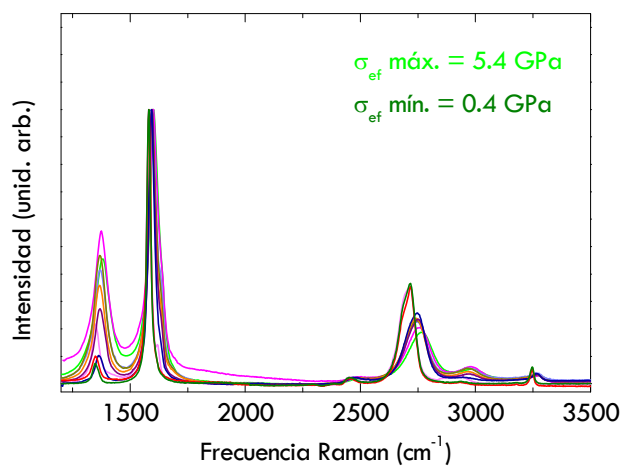
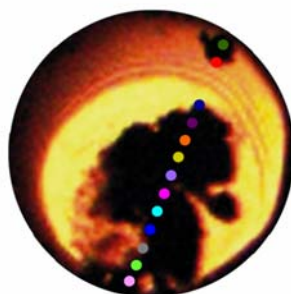
En cada una de las series de medidas existe un gradiente de estrés desde el centro de los anillos de interferencia hacia el exterior; este gradiente es más acusado en las primeras series de medidas y se observa claramente en el desplazamiento de la banda 2D. En las últimas series, el estrés máximo va disminuyendo y por ello el perfil de estrés es más suave y más difícil de observar a simple vista. No obstante, este intervalo de estrés se indica en cada una de las series de medidas y, como decíamos, es más acusado en la primera serie (a la que hemos llamado diagonal nº 1), puesto que estas medidas se realizaron antes de comenzar la descompresión. Pero, como acabamos de comentar, los espectros con bandas asociadas a defectos más intensas no se corresponden necesariamente con las regiones sometidas a mayor estrés, sino con aquellas zonas donde la muestra es muy fina y prácticamente transparente.

Lo que se observa al examinar la Figura 5.26 conjuntamente es que a medida que avanza la descompresión se generan mayor número de defectos. Así, en la diagonal nº 1 la intensidad de la banda D es, a lo sumo, un tercio de la intensidad de la banda G; mientras que, en la diagonal nº 6 la banda D es, en algunas zonas, más intensa que la banda G. Además, en estas últimas medidas la banda D', también asociada a defectos, es apreciable a simple vista. Este deterioro de la muestra puede apreciarse incluso en las fotografías, a medida que avanza la descompresión se observa como la muestra de grafito se rompe y la extensión de las zonas de muestra traslúcida o transparente aumenta.

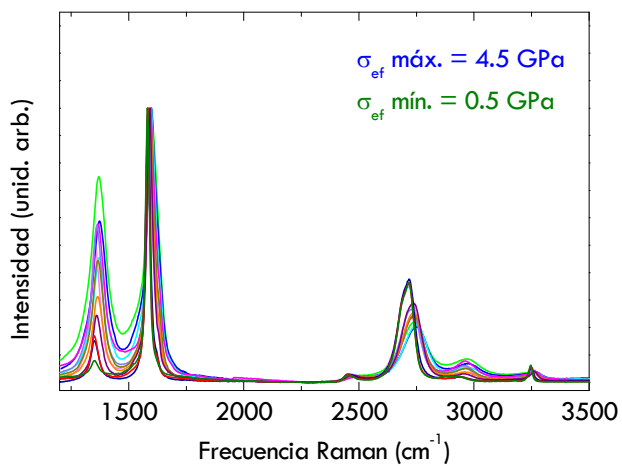
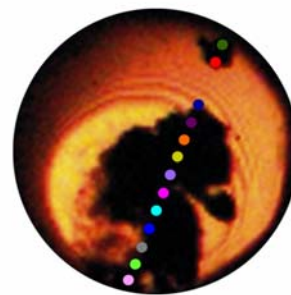
Diagonal n° 1



Diagonal n° 2



Diagonal n° 3



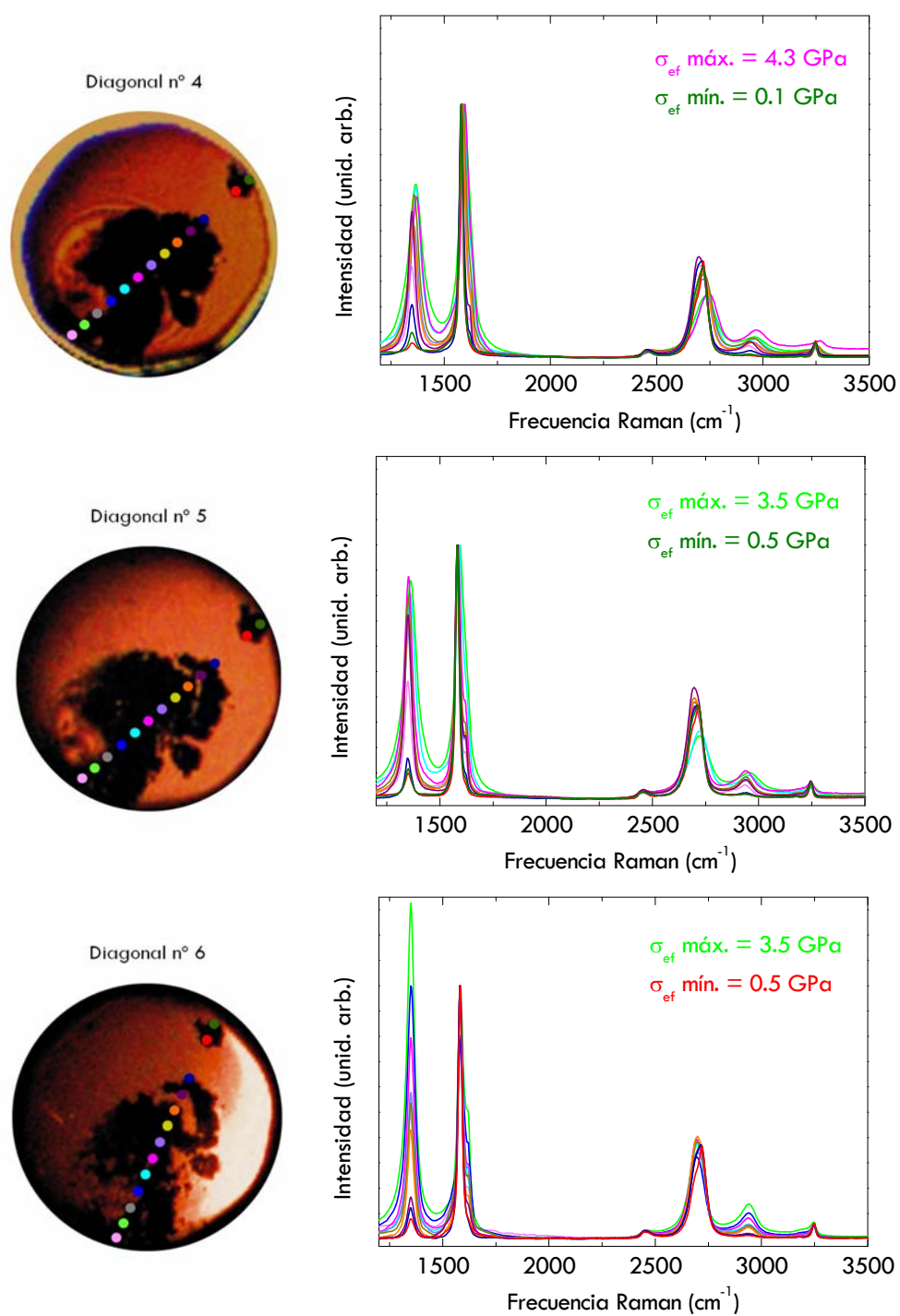


Figura 5.26. Fotografías de la muestra de grafito en el interior de la celda de moissanita en diferentes momentos de la descompresión, en las que se indican los puntos donde se registraron los espectros Raman mostrados a la derecha.

Para observar este fenómeno con mayor claridad, en la Figura 5.27 mostramos la región de 1200 a 1800 cm^{-1} del espectro Raman medido en tres zonas diferentes de la muestra (en concreto en los puntos turquesa, rosa y amarillo oscuro de la Figura 5.26), en diferentes momentos de la descompresión. En los tres casos se observa claramente como, a medida que abrimos la celda y el estrés efectivo disminuye, la intensidad de las bandas D y D' aumenta; mientras que, lógicamente, su frecuencia Raman disminuye.

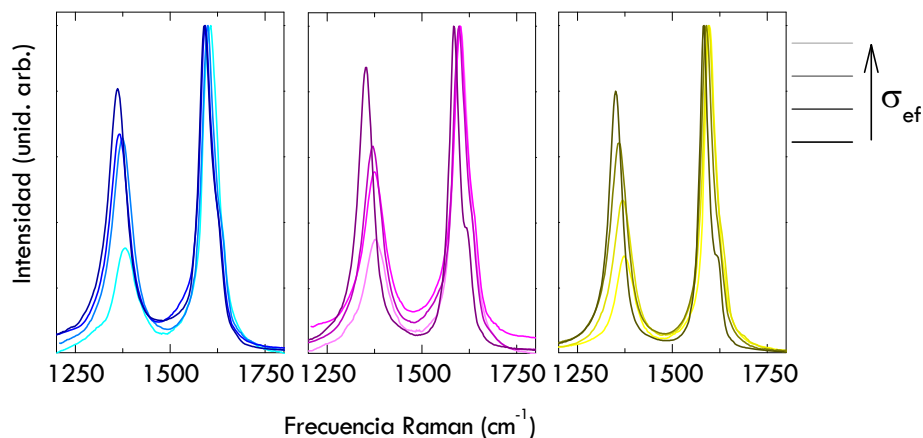


Figura 5.27. Espectros Raman del grafito dentro de la MAC tomados en una misma zona de la muestra en diferentes momentos de la descompresión. La disminución en la intensidad del color de las líneas se corresponde con un aumento de estrés.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.28 se muestra la relación de intensidades (A_D/A_G) de los espectros registrados en la zona de muestra situada en el centro de los anillos de interferencia (punto verde claro de la Figura 5.26) a medida que descomprimos la muestra (diagonales n° 1 a 6). Se observa claramente como la intensidad relativa de la banda D aumenta a medida que se abre la celda y σ_{ef} disminuye, pasando de ser la mitad al doble de intensa que la banda G.

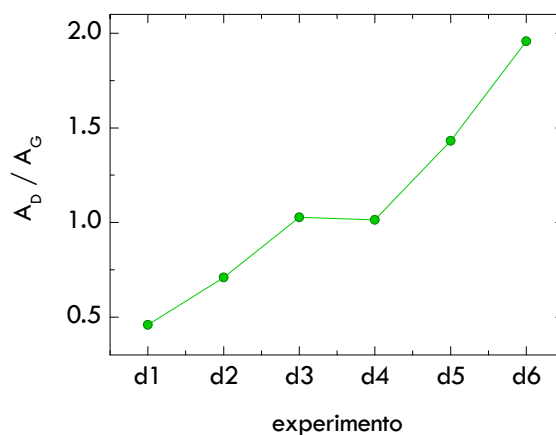


Figura 5.28. Relación de intensidades (A_D/A_G) durante la descompresión en una misma zona de muestra, punto verde claro de la Figura 5.26.

Como vimos en el Capítulo 2 y hemos mencionado a lo largo de esta sección, las bandas de primer orden asociadas a defectos son las bandas D y D'; pero si observamos con detenimiento los espectros mostrados en la Figura 5.26, vemos como la banda (D+G) también parece crecer en intensidad a medida que descomprimos la muestra y aumenta la concentración de defectos, pues su intensidad es muy superior en la diagonal n°6 comparada con la que presenta antes de comenzar la descompresión, en la diagonal n°1. En la Figura 5.29 se representan algunos espectros de la Figura 5.26 tomados en distintas regiones y a diferentes momentos de la descompresión pero sometidos a un mismo valor de σ_{ef} .

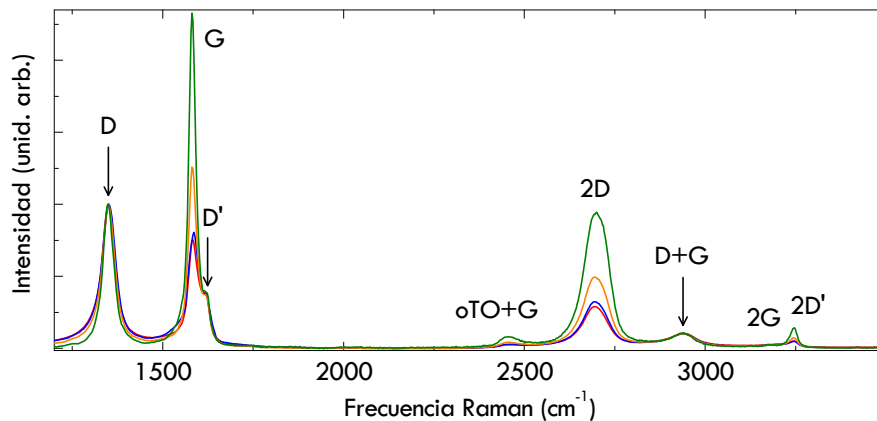


Figura 5.29. Espectros Raman del grafito, tomados en distintas regiones de muestra y en diferentes momentos de la descompresión pero sometidos a un mismo valor de estrés y escalados respecto a la intensidad de la banda D.

Se han escalado los espectros de manera que todos presenten una banda D de igual intensidad; si tenemos en cuenta que todos se encuentran sometidos a un mismo estrés, se observa una coincidencia hasta este momento no descrita por otros autores: las tres bandas asociadas a la existencia de defectos, D, D' y (D+G), tienen una intensidad proporcional, indicando que estas tres contribuciones deben tener su origen en un mismo fenómeno.

En la Figura 5.30 se representan la relación de intensidades de las bandas D' y (D+G) respecto a la de la G en función de (A_D/A_G) . Como podemos observar la mayoría de los datos experimentales aparecen en un intervalo de (A_D/A_G) entre cero y dos, correspondiente a espectros sin banda D y a espectros con una banda D el doble de intensa que la banda G, respectivamente; para estos últimos espectros vemos como las bandas D' y (D+G) alcanzan intensidades de, aproximadamente, un tercio de la intensidad de la banda G. Un ajuste de esta relación de intensidades revela que las áreas de las bandas D' y (D+G) presentan pendientes muy similares, (0.223 ± 0.009) y (0.212 ± 0.008) ; lo cual confirma el comportamiento observado en los espectros: al escalar la banda D, estas dos bandas, también asociadas a defectos, quedan escaladas.

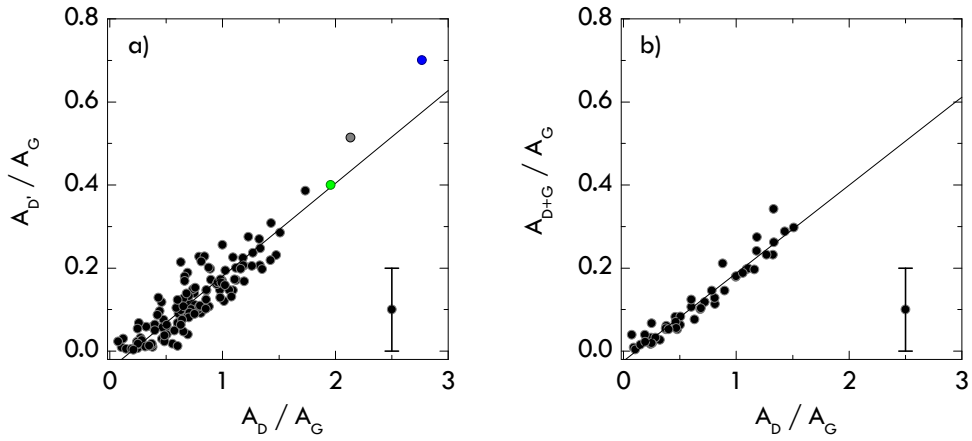


Figura 5.30. Relación de intensidades (a) ($A_{D'}/A_G$) y (b) (A_{D+G}/A_G) en función de la relación (A_D/A_G). Las líneas continuas representan el ajuste de los datos a una función lineal de pendientes 0.223 para D' y 0.212 para $(D+G)$. Los puntos de color corresponden a los espectros Raman mostrados en la Figura 5.31.

Sólo en contados casos, señalados en diferente color en la Figura 5.30a, se encontraron regiones de la muestra recuperada (puntos verde claro, gris y azul de la diagonal n°6) donde los espectros Raman presentan una banda D más del doble de intensa que la banda G; en estos casos, la banda D' llega a ser casi tan intensa como G y la banda $(D+G)$ más de un tercio de intensa que G. Aunque, como se comprueba en la Figura 5.30b, para la banda $(D+G)$ no fue posible obtener el valor exacto de intensidad, ya que el espectro Raman de segundo orden no se pudo descomponer en sus diferentes contribuciones. En la Figura 5.31 se muestran los espectros Raman correspondientes a los puntos de color de la Figura 5.30a. Como vemos, una vez más, si escalamos los espectros respecto a la intensidad de la banda D, las bandas D' y $(D+G)$ también quedan escaladas en intensidad.

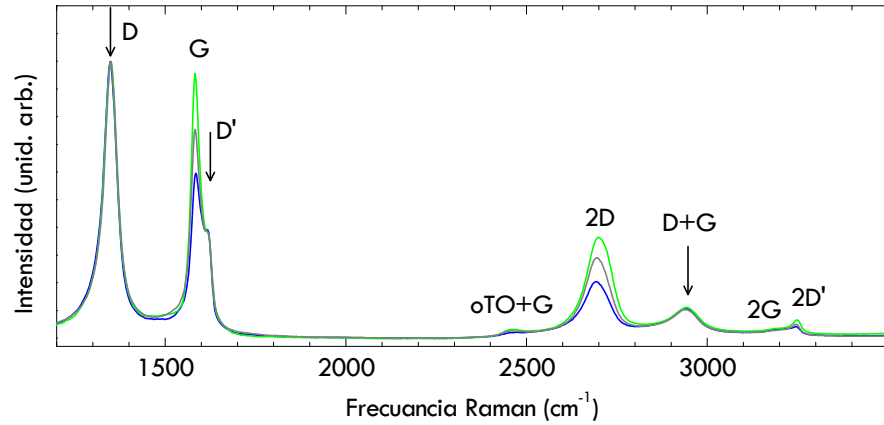


Figura 5.31. Espectros Raman del grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 4.7$ GPa (diagonal n°6), correspondientes a los puntos de color de la Figura 5.30a.

Los resultados mostrados hasta el momento en esta sección corresponden al experimento en el que una muestra de espesor heterogéneo se comprime dentro de la celda de moissanita y posteriormente se relaja el estrés en la celda paulatinamente. Como hemos visto, es en el proceso de descompresión en el que se generan un mayor número de defectos; no obstante, conviene estudiar si esta generación de defectos también tiene lugar al comprimir la muestra. Por otro lado, puesto que la forma del espectro viene influida por el espesor de la muestra, de aquí en adelante se estudiarán muestras de espesor homogéneo, con el fin de evitar este efecto.

En el primer experimento que se llevó a cabo se dispuso una muestra de grafito de espesor homogéneo dentro de la celda de moissanita, se aumentó el estrés hasta $\sigma_z = 3$ GPa, aproximadamente, y se tomó un espectro Raman en el centro aproximado de la zona de contacto de los yunques; a continuación, se abrió la celda y se tomó un espectro en la misma región que el anterior.

En la Figura 5.32 se muestra una fotografía, tomada a través del yunque frontal, de la muestra de grafito dentro de la celda una vez retirado el estrés. En ella se observa una zona más oscura, resaltada en amarillo, correspondiente a la región en la que los yunques empiezan a entrar en contacto y, por lo tanto, donde mayor fue σ_z . Es en el centro de esta región más oscura donde se tomaron los espectros que se muestran en la Figura 5.33.

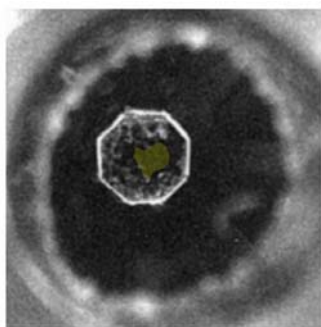


Figura 5.32. Fotografía de la muestra de grafito dentro de la celda de moissanita, recuperada tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa. En amarillo se resalta la zona de máximo contacto de los yunques.

En el espectro Raman de la muestra bajo estrés apenas aparece la banda D; sin embargo, en el espectro tomado en ese mismo punto, una vez relajado el estrés, la banda D es claramente visible. Esto corrobora lo observado anteriormente en muestras de espesor heterogéneo: al comprimir la muestra apenas se generan defectos; sin embargo, al abrir la celda y disminuir el estrés la intensidad de la banda D aumenta, indicando la generación de defectos. Por lo tanto, cualitativamente, este fenómeno ocurre independientemente de la homogeneidad en el espesor de la muestra.

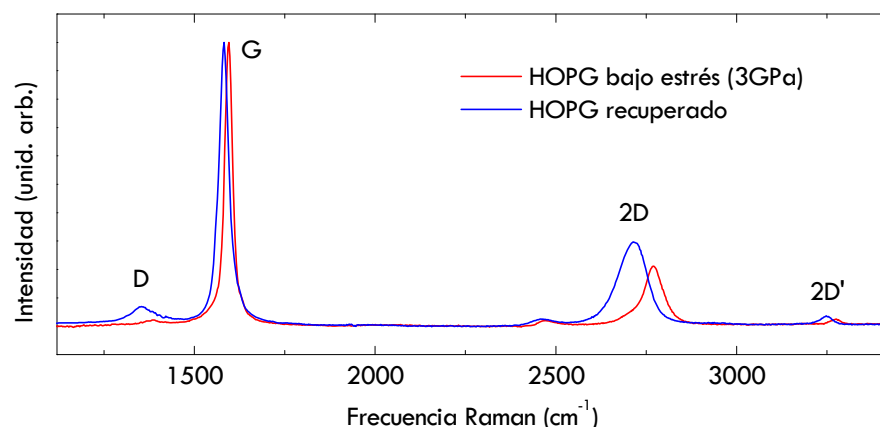


Figura 5.33. Espectros Raman de grafito comprimido (rojo) y recuperado (azul) tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa.

Para comprobar si el valor de σ_z máximo alcanzado tiene algún efecto sobre este comportamiento se repitió este mismo experimento para un σ_z menor y otro mayor que 3 GPa. En la Figura 5.34 se muestran dos fotografías de grafito recuperado tras dos ciclos de estrés donde el valor de σ_z máximo alcanzado fue 1 y 4 GPa. Si comparamos ambas fotografías se observa como la región de la muestra sometida a mayor estrés, la zona más oscura (resaltada en amarillo) aumenta con σ_z .

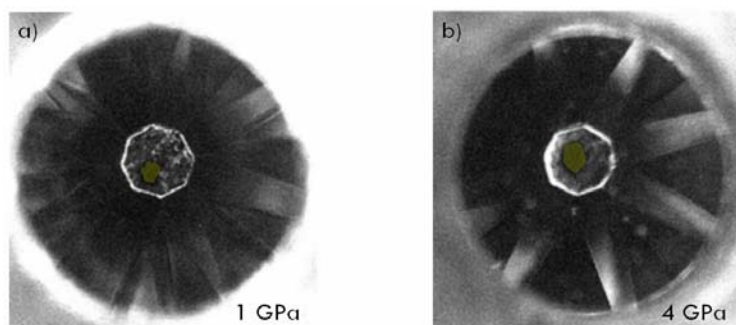


Figura 5.34. Fotografías de la muestra de grafito dentro de la celda de moissanita, recuperada tras un ciclo de estrés de (a) $\sigma_z = 1$ GPa y (b) $\sigma_z = 4$ GPa. En amarillo se resalta la zona de máximo contacto de los yunques

En la Figura 5.35 se muestran los espectros Raman del grafito comprimido y recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 1$ GPa. Se observa cómo cuando el valor de σ_z es muy pequeño, los defectos generados, incluso al descomprimir, son mínimos.

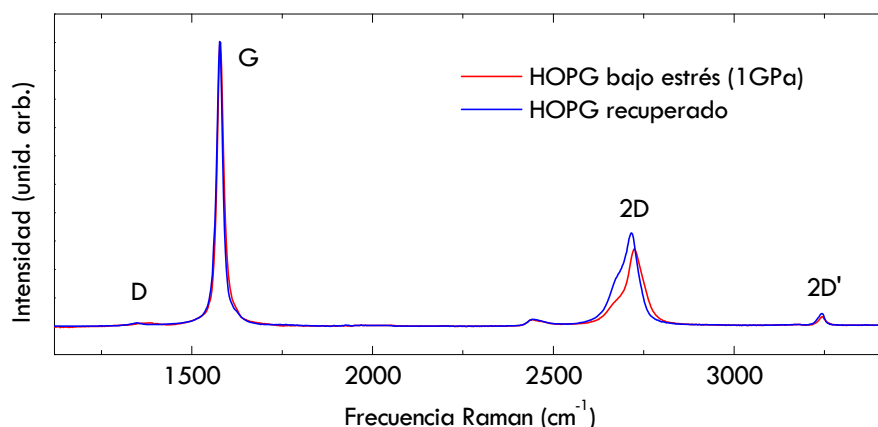


Figura 5.35. Espectros Raman de grafito comprimido (rojo) y recuperado (azul) tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 1$ GPa.

En la Figura 5.36 se muestran los espectros Raman del grafito comprimido y recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 4$ GPa. En este caso, la intensidad de la banda D es mayor a la observada en la Figura 5.33, tanto para la muestra bajo estrés como para la muestra recuperada. A la vista de estos resultados podemos concluir que la intensidad de la banda D tanto de la muestra comprimida como de la muestra recuperada depende del estrés axial máximo generado, de lo que se deduce que el número de defectos generados es mayor cuanto mayor es σ_z . Asimismo se comprueba, una vez más, que los defectos aparecen principalmente durante el proceso de descompresión.

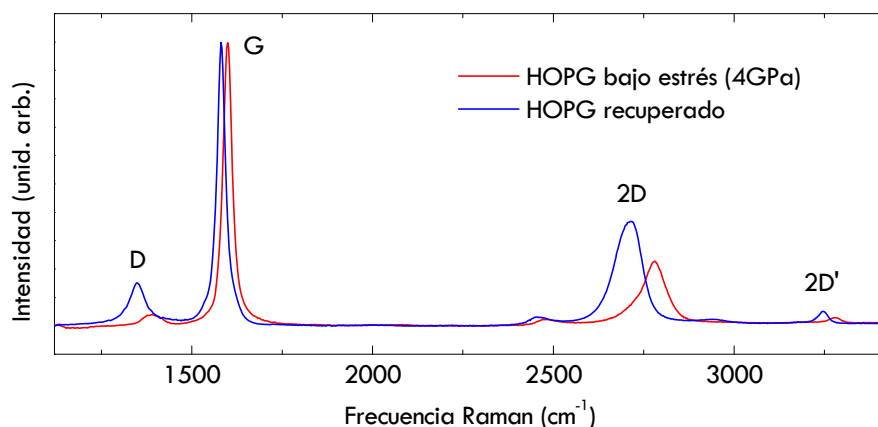


Figura 5.36. Espectros Raman de grafito comprimido (rojo) y recuperado (azul) tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 4$ GPa.

Con el fin de evaluar si el aplicar sucesivos ciclos de estrés tiene algún efecto sobre la intensidad de la banda D se preparó una última muestra, análoga a las anteriores, y se fue generando estrés de acuerdo a los siguientes valores:

$$1 \text{ GPa} \rightarrow 0 \text{ GPa} \rightarrow 3 \text{ GPa} \rightarrow 0 \text{ GPa} \rightarrow 4 \text{ GPa} \rightarrow 0 \text{ GPa}$$

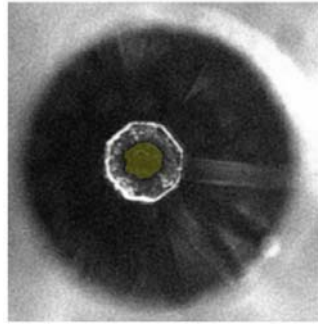


Figura 5.37. Fotografía de la muestra de grafito dentro de la celda de moissanita, recuperada tras tres ciclos de estrés sucesivos de $\sigma_z = 1, 3$ y 4 GPa. En amarillo se resalta la zona de máximo contacto de los yunques.

En la Figura 5.37 se muestra la fotografía del grafito recuperado tras los ciclos de estrés indicados anteriormente. Si comparamos los espectros de este último experimento, Figura 5.38, con los análogos en σ_z , mostrados anteriormente, se comprueba que el hecho de aplicar sucesivos ciclos de estrés sobre la muestra no parece tener un efecto muy diferente al encontrado en muestras sometidas a un único ciclo, salvo por que los espectros Raman recuperados tras el segundo y sucesivos ciclos presentan una banda D residual.

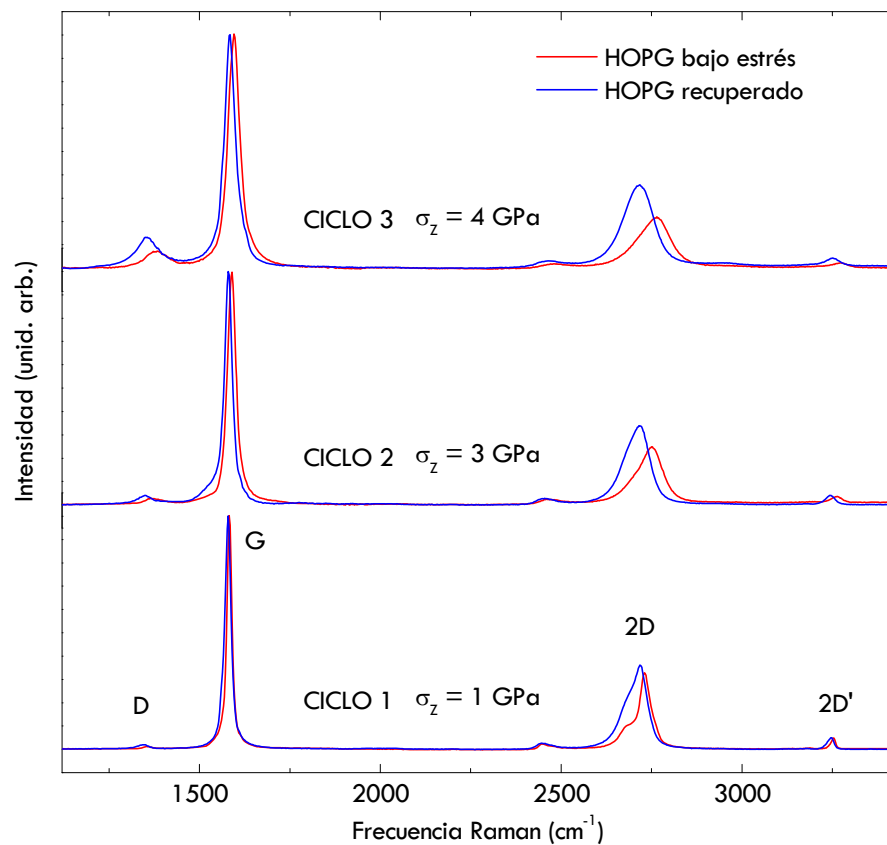


Figura 5.38. Espectros Raman del grafito comprimido (roja) y recuperado (azul) tras cada uno de los sucesivos ciclos de estrés de $\sigma_z = 1, 3$ y 4 GPa.

Para comparar mejor los resultados obtenidos de estos experimentos, en la Figura 5.39 se representan las relación de intensidades (A_D/A_G) obtenidas a partir de los espectros Raman de la muestra comprimida y recuperada. Como resultado común a todos los experimentos podemos decir que durante el proceso de descompresión se genera mayor número de defectos de manera proporcional al estrés máximo aplicado y la relación (A_D/A_G) aumenta, en muchos de los casos, a aproximadamente el doble de su valor en el momento de máximo estrés. Por otro lado, queda demostrado que al someter la muestra a sucesivos ciclos de estrés, los espectros registrados presentan una banda D residual progresivamente más intensa; ya que, tanto al comprimir de nuevo como al volver a descomprimir el valor de (A_D/A_G) siempre se duplica.

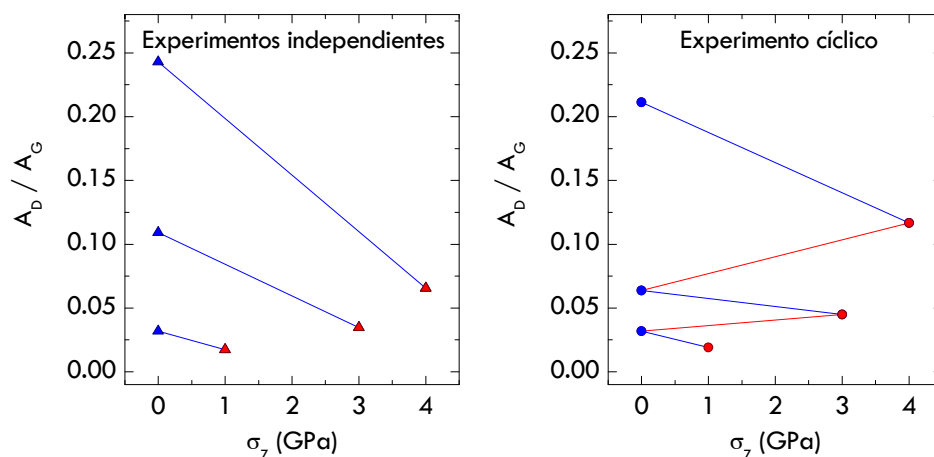


Figura 5.39. Relación de intensidades (A_D/A_G) para muestras comprimidas (rojo) y recuperadas (azul) en cada uno de los experimentos (independientes y cíclico) detallados.

Tal y como se ha especificado, los espectros Raman de las muestras sometidas a estrés y recuperadas fueron tomados en el centro de la zona de máximo contacto de los yunques. Sin embargo, como vimos en la Sección 4.2, los yunques sometidos a estrés a lo largo de la dirección axial generan componentes de estrés en el plano perpendicular a dicho eje, dirección radial; además, como vimos en la Sección 5.3, sobre la muestra actúa una fuerza de rozamiento también en dirección radial. Por este motivo, con el fin de estudiar el efecto del estrés radial sobre el grafito y la generación de defectos, las muestras recuperadas de los experimentos anteriormente mencionados fueron analizadas a lo largo de su superficie. Para ello, tras el ciclo de estrés, una vez abierta la celda de presión, se tomaron espectros a lo largo de uno de los radios de la muestra.

Al llevar a cabo este análisis se encontraron tres regímenes de comportamiento diferentes a lo largo de la superficie del grafito recuperado tras un ciclo de estrés. En la Figura 5.40 se muestran algunos de los espectros Raman registrados en cada una de las tres muestras recuperadas tras ciclos de estrés independientes de $\sigma_z = 1, 3$ y 4 GPa, separando los espectros en las tres regiones mencionadas.

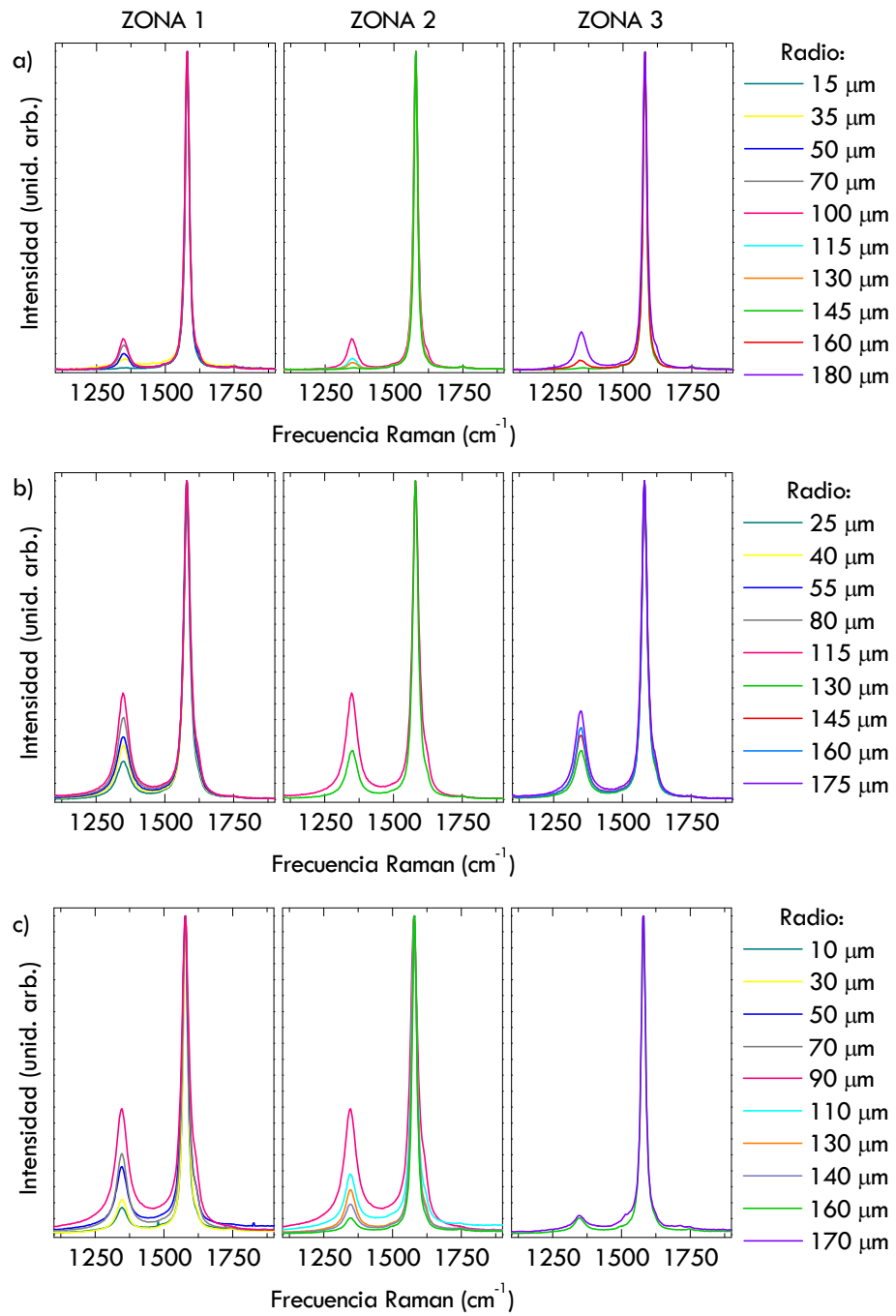


Figura 5.40. Espectros Raman del grafito recuperado tras un ciclo de estrés, de (a) $\sigma_z = 1$ GPa, (b) $\sigma_z = 3$ GPa y (c) $\sigma_z = 4$ GPa, medidos a lo largo de la dirección radial.

Como podemos apreciar, en la primera región la intensidad de la banda D aumenta a medida que nos alejamos del centro de la muestra, tal y como era de

esperar, puesto que en esa dirección aumentan los componentes de cizalla. Sin embargo, a partir de un radio en torno a 100 μm , segunda región, la intensidad de la banda D decae bruscamente. En la tercera región, a partir de 140 μm aproximadamente, la intensidad de la banda D vuelve a aumentar progresivamente a medida que nos alejamos del centro y alcanzamos el extremo de la muestra. En el caso de la muestra recuperada tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 4 \text{ GPa}$ esta tercera región no se observa con claridad, esto se debe a que, en este caso, la zona de máximo estrés no estaba tan centrada como en los otros experimentos y la distancia del centro al extremo de la muestra era menor.

La interpretación de estos resultados requiere encontrar el mecanismo responsable de la generación de defectos. En primera instancia, la monotonía observada en los componentes de estrés radial y de rozamiento no justifica los cambios encontrados en la tendencia de la intensidad de la banda D. Por lo tanto, aunque ambas componentes de estrés deben influir en la generación de defectos, no son los responsables directos de su aparición. Pensamos que es la aparición de componentes de cizalla la responsable del aparente comportamiento anómalo de las bandas asociadas a defectos.

Los componentes de cizalla (τ) se pueden relacionar con la variación del estrés efectivo y con el radio mediante la siguiente expresión:[26]

$$\tau \sim \frac{h}{2} \frac{d\sigma_{ef}}{dr} \quad \text{Ecuación 5-10}$$

donde h es el espesor efectivo de la muestra. A efectos cualitativos no es necesario considerar el espesor efectivo, pues debe ser idéntico para todas las muestras, siempre y cuando el espesor real sea superior a la penetración del haz de la radiación del láser. De este modo, si conocemos cómo varía el estrés efectivo en función del radio podemos estimar los componentes de cizalla que se generan a lo largo del radio, y compararlas con la variación de la intensidad de la banda D en función del radio.

De los experimentos descritos anteriormente sólo disponíamos de información para la muestra recuperada, puesto que no se midieron espectros Raman de la muestra sometida a estrés a lo largo de la dirección radial, sino únicamente en el centro de la zona de máximo contacto. Por ello fue necesario llevar a cabo un experimento independiente adicional, en el que se dispuso una muestra de grafito de espesor homogéneo dentro de la celda de moissanita y se aumentó el estrés hasta alcanzar $\sigma_z = 3 \text{ GPa}$, aproximadamente. Con el fin de obtener la variación del estrés con el radio, se midieron espectros Raman a lo largo de cuatro direcciones radiales de la muestra comprimida. Posteriormente, se eliminó el estrés y se registraron espectros Raman sobre la muestra recuperada en condiciones ambiente, en las mismas zonas en las que se tomaron los espectros de la muestra bajo estrés.

Pese a que no disponemos de la imagen de la muestra dentro de la celda una vez relajado el estrés, sabemos que la muestra sufrió daños al abrir la celda pues quedó adherida al yunque de moissanita, lo que impidió llevar a cabo un análisis

fiable de la muestra recuperada; hay que decir que esta circunstancia es bastante habitual cuando se utilizan yunques de moissanita. Por este motivo decidimos analizar únicamente los resultados con la celda cerrada, donde, naturalmente, no se produjo deterioro alguno. A partir de las medidas de la muestra bajo estrés obtuvimos la magnitud ($d\sigma_{ef}/dr$) que, como comprobaremos a continuación, nos permite discutir los resultados obtenidos en las muestras recuperadas de los experimentos anteriores.

Para localizar el centro de los anillos de interferencia nos guiamos por el desplazamiento en frecuencia del espectro Raman; de manera que se buscó el espectro con desplazamientos a mayores frecuencias y se fijó el centro de estrés en ese punto (al que se le asigna un valor de radio cero). Hay que decir que suele ser difícil acertar con el centro exacto, aunque pequeñas variaciones se detectan rápidamente al representar el estrés efectivo (calculado a partir de la frecuencia Raman de la banda G, tal y como se detalló en la Sección 5.3) en función del radio nominal (medido en los experimentos). La manera de corregir esta desviación es ajustar los datos a una función simétrica sencilla, por ejemplo, una Gaussiana; puesto que, a simple vista, los datos parecen seguir una distribución de este tipo. Una vez ajustados los datos se obtiene el centro de dicha función y se corrigen los radios nominales consecuentemente; de manera que se obtienen los valores mostrados de aquí en adelante a los que podemos denominar radios corregidos. De manera análoga se puede corregir la línea base de los resultados.

Una vez trasladados los datos en el eje de abscisas, se obtiene la representación de σ_{ef} en función del radio que se muestra en la Figura 5.41, en la que se pueden distinguir dos series de medidas correspondientes a dos diámetros perpendiculares en la muestra.

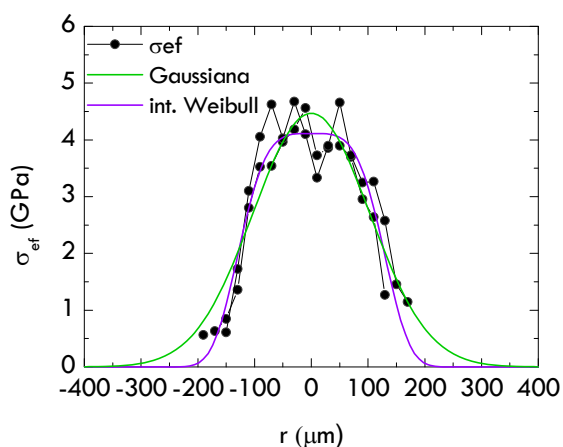


Figura 5.41. Estrés efectivo en función del radio corregido. La línea verde representa el ajuste de los datos experimentales a una función Gaussiana, Ecuación 5-11, y la línea violeta el ajuste a la integral de una función Weibull, Ecuación 5-13.

Como decíamos, los datos parecen reproducir una función Gaussiana, por ello, en un primer momento, se ajustaron a la siguiente expresión, representada mediante

una línea verde en la Figura 5.41:

$$\sigma_{ef} = \sigma_0 + \sigma_{m\acute{a}x} \exp \left[- \left(\frac{r - r_0}{w} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 5-11}$$

obteniendo para cada uno de los parámetros los valores recogidos en la Tabla 5.4. Puesto que los valores del radio fueron previamente corregidos, como se mencionó anteriormente, el ajuste a la función Gaussiana se realiza fijando los valores de σ_0 y r_0 a 0.

Tabla 5.4. Parámetros del ajuste del perfil de estrés generado en el interior de la celda durante la compresión a la Ecuación 5-11.

Parámetro	Definición	Valor
σ_0	base	0 GPa (fijo)
r_0	centro	0 μm (fijo)
$\sigma_{m\acute{a}x}$	altura	(4.47 ± 0.01) GPa
w	anchura	(144 ± 5) μm

La función Gaussiana reproduce bastante bien el perfil de estrés, sin embargo, el decaimiento de esta función con el radio es muy suave y no reproduce bien el comportamiento a valores elevados de radio que muestran nuestros resultados. Por ello, tratamos de reproducir el perfil de estrés mediante una función más realista y con un sentido físico más definido. Como discutiremos a continuación, pensamos que la aparición de defectos que se observa en las muestras de grafito recuperadas debe estar relacionada con el perfil de estrés generado durante la compresión; por lo tanto, consideramos la función que relaciona la probabilidad de ruptura de una muestra (P) en función del estrés aplicado, esto es, una función de distribución tipo Weibull,[27] que para sistemas nanométricos tiene la forma:[28]

$$P = 1 - \exp \left(- n \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad \text{Ecuación 5-12}$$

donde n es el número de defectos, σ_0 el estrés inicial y m el exponente, siendo estos dos últimos parámetros constantes.

Además, puesto que, como vimos anteriormente, los componentes de cizalla pueden aproximarse a la derivada de σ_{ef} respecto al radio, Ecuación 5-10, la variación de σ_{ef} en función del radio debería seguir la función integrada de una distribución Weibull. De modo que se ajustaron los datos mostrados en la Figura 5.41 a la siguiente función:

$$\sigma_{\text{ef}} = \sigma_0 + \sigma_{\text{máx}} \exp \left[- \left(\frac{r - r_0}{w} \right)^m \right] \quad \text{Ecuación 5-13}$$

obteniendo los parámetros recogidos en la Tabla 5.5, habiendo fijado también los valores de σ_0 y r_0 .

Tabla 5.5. Parámetros del ajuste del perfil de estrés generado en el interior de la celda durante la compresión a la Ecuación 5-13.

Parámetro	Definición	Valor
σ_0	base	0 GPa (fijo)
r_0	centro	0 μm (fijo)
$\sigma_{\text{máx}}$	altura	(4.13 ± 0.08) GPa
w	anchura	(140 ± 4) μm
m	exponente	(4.0 ± 0.6)

Como vemos en la Figura 5.41, esta segunda función reproduce mejor el comportamiento observado experimentalmente; el cambio de exponente de 2 a 4 hace que el perfil sea más plano en el centro de la muestra y que el decaimiento sea más acusado hacia el exterior, tal y como ocurre en los datos experimentales. Además, como veremos más adelante, efectivamente la función Weibull reproduce mejor la distribución de defectos en la muestra recuperada, a radios pequeños.

Si, tal y como acabamos de decir, una función Weibull reproduce la variación de la cizalla a lo largo de la dirección radial, la propagación de defectos a lo largo de dicha dirección debe seguir también esta distribución. Por ello, el siguiente paso consistió en analizar la intensidad relativa de la banda D de los espectros Raman de la muestra recuperada. Pero, como comentamos anteriormente, la muestra recuperada de este último experimento desarrollado sufrió daños que afectan a la fiabilidad de los resultados. Por este motivo, únicamente se analizaron los espectros Raman registrados en las muestras recuperadas de los experimentos anteriores, que recordemos son similares a este último variando el estrés máximo alcanzado.

La relación de intensidades (A_D/A_G) no se adquirió directamente a partir de la descomposición del espectro en sus contribuciones Lorentzianas, sino que se obtuvo a partir de un análisis de alturas (h). Para poder llevar a cabo este análisis es necesario conocer previamente la relación de anchuras (Γ_D/Γ_G), ya que:

$$\frac{A_D}{A_G} \propto \frac{h_D}{h_G} \frac{\Gamma_D}{\Gamma_G} \quad \text{Ecuación 5-14}$$

La relación de anchuras se obtiene de manera directa a partir de los datos

mostrados en la Figura 5.25a y b; lo que se observa al representar (Γ_D/Γ_G) en función del estrés efectivo, Figura 5.42, es que esta relación se mantiene constante con el estrés en un valor de 1.6, aproximadamente. El hecho de que la relación de anchuras de las bandas D y G se mantenga constante con el estrés es de gran interés puesto que nos permite obtener la relación de intensidades a partir de la relación de alturas multiplicando por un factor de 1.6; siendo mucho más sencillo y preciso obtener valores de alturas, como veremos también cuando tratemos resultados de imagen Raman.

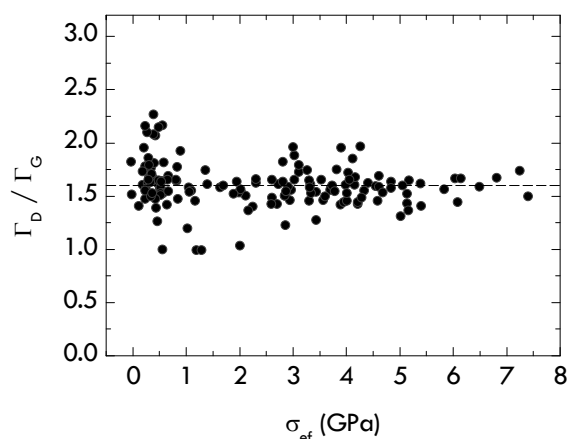


Figura 5.42. Relación de anchuras (Γ_D/Γ_G) en función del estrés efectivo. La línea discontinua representa la función (Γ_D/Γ_G) = 1.6.

Analizamos los espectros Raman mostrados en la Figura 5.40 con el fin de obtener (A_D/A_G) y le restamos el valor de esta relación en el centro de la celda ($A_{D^{r=0}}/A_{G^{r=0}}$) para eliminar la contribución de la muestra original; ya que en la manipulación de la muestra al introducirla dentro de la celda se pueden generar algunos defectos. De esta manera también restamos la contribución a la banda D generada durante la compresión, haciendo comparables todos los resultados, independientemente del estrés máximo alcanzado en cada experimento, tal y como se aprecia en la Figura 5.43, donde se representa la relación de intensidades (A_D/A_G) en función del radio y se observa que, independientemente del estrés máximo alcanzado, los resultados siguen un mismo comportamiento.

En la Figura 5.43 se distinguen de nuevo las tres regiones de las que hablamos al analizar los espectros Raman de la Figura 5.40. En una primera región, de 0 a 100 μm aproximadamente, la intensidad relativa de la banda D aumenta; sin embargo, a partir de un radio aproximado de 100 μm la intensidad relativa de la banda D empieza a disminuir, hasta alcanzar un mínimo en torno a 140 μm , para aumentar de nuevo a partir de este radio. Desafortunadamente, a radios superiores a 170 μm nos encontramos en los extremos de la muestra y no disponemos de información suficiente para definir su comportamiento.

Parece, pues, que únicamente en la primera región de la muestra la distribución de defectos sigue el comportamiento descrito por la función Weibull. Puesto que

conocemos los parámetros de la integral de la función Weibull que reproducen el perfil de estrés, Tabla 5.5, podemos ajustar la primera región (de 0 a 100 μm) de la representación (A_b/A_G) en función del radio a una distribución Weibull dejando fijos todos los parámetros salvo la constante de proporcionalidad. A efectos de comparación, representamos conjuntamente la derivada de la función Gaussiana obtenida anteriormente, Tabla 5.4, modulando su constante de proporcionalidad para que tenga el mismo área bajo la curva que la función Weibull. Los resultados se muestran en la Figura 5.43. Como podemos comprobar, en la primera región, la distribución de defectos aumenta con una pendiente más próxima a la de la función Weibull que a la de la derivada de la función Gaussiana. A partir de 100 μm , aproximadamente, donde la función Weibull presenta el máximo, los datos se alejan del comportamiento predicho por ambas funciones.

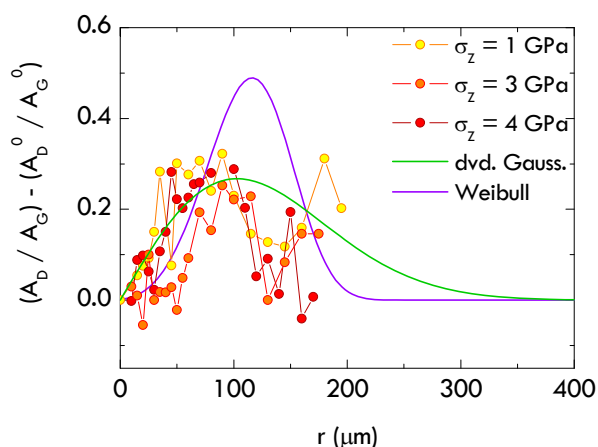


Figura 5.43. Relación de intensidades corregidas en función del radio corregido. La línea violeta representa el ajuste de los datos a una función Weibull y la línea verde a la derivada de una función Gaussiana.

A la vista de los resultados, pensamos que al liberar el grafito el estrés acumulado se genera una tensión desde el centro hacia el exterior de la muestra, haciendo que la concentración de defectos aumente, hasta llegar a un determinado radio en el que la muestra no resiste la tensión acumulada y se rompe; como consecuencia de ello la concentración de defectos decae. Esta interpretación de los resultados se corroborará más adelante.

Como acabamos de comprobar, los componentes de cizalla son proporcionales a la variación del estrés en la dirección radial, Ecuación 5-10; además, como vimos en la Sección 5.3, los componentes de estrés que actúan sobre el grafito son, fundamentalmente, el estrés radial inducido por el yunque y el estrés debido a las fuerzas de rozamiento, Ecuación 5-8. De manera que podemos descomponer los dos factores que están contribuyendo a τ como:

$$\tau \propto \frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{d\sigma_\mu}{dr} \quad \text{Ecuación 5-15}$$

En el Capítulo 4 se llegó a la conclusión de que σ_R es nulo por debajo de $\sigma_Z = 1.5$ GPa en el caso de la moissanita y, sin embargo, en la Figura 5.43 no encontramos ninguna diferencia entre los experimentos a $\sigma_Z = 3$ y 4 GPa y el experimento a $\sigma_Z = 1$ GPa. Por lo tanto, durante el proceso de descompresión, la componente σ_R no contribuye a τ . Esto parece razonable si analizamos la dirección y el sentido durante la descompresión de los componentes de σ_{ef} , que, como vemos en la Figura 5.44, tienen sentido contrario al mostrado en la Figura 5.19 (compresión).

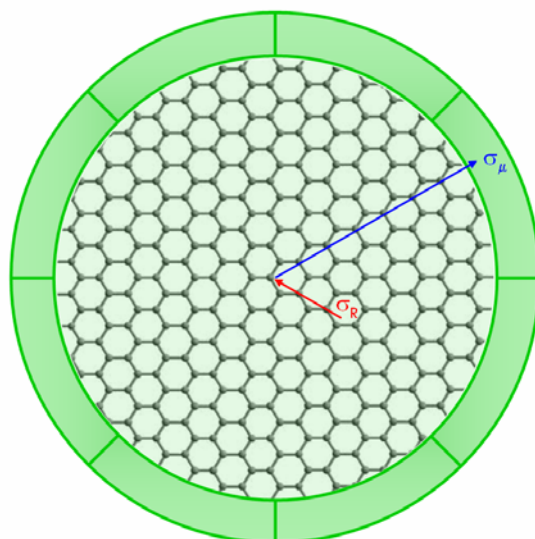


Figura 5.44. Componentes de estrés que actúan sobre la muestra de grafito durante la descompresión al abrir la celda de moissanita.

Mientras que σ_μ estira las capas de grafeno hacia el exterior de la muestra, σ_R lo hace hacia el centro de la misma; de manera que esta segunda componente no generaría defectos y únicamente σ_μ estaría contribuyendo, durante la descompresión, al aumento de la intensidad de las bandas asociadas a defectos:

$$\tau \propto \frac{d\sigma_\mu}{dr} \quad \text{Ecuación 5-16}$$

Aunque cabe resaltar que las constantes de proporcionalidad de las Ecuaciones 5-15 y 5-16 no son iguales y tampoco disponemos de un modelo que las relacione, puesto que desconocemos el valor de h en la Ecuación 5-10.

Hasta este momento, se ha denominado muestra recuperada a la muestra dentro de la celda cuando los tornillos quedan liberados completamente. Sin embargo, no se descarta la existencia de un estrés residual dentro de la celda. Por este motivo se llevaron a cabo una serie de medidas adicionales sobre la muestra recuperada del último experimento una vez abierta la celda. Pero, como comentamos al hablar por primera vez de este experimento, la muestra sufrió daños en el proceso de descompresión que restan fiabilidad al análisis de intensidades. En la Figura 5.45

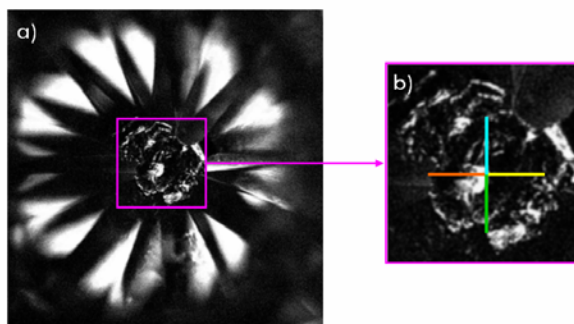


Figura 5.45. (a) Fotografía de la muestra de grafito recuperada tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa sobre la punta de una moissanita. (b) Ampliación de la zona central de la muestra. Las líneas de colores indican las direcciones a lo largo de las cuales se registraron espectros Raman.

vemos la muestra recuperada una vez abierta la celda de moissanita por completo y se comprueba el estado de deterioro de la misma.

A pesar de ello, decidimos seguir adelante con el estudio, puesto que, en principio, únicamente las intensidades de las bandas se ven afectadas por este deterioro, no así las frecuencias. Así pues, se midieron espectros Raman a lo largo de cuatro direcciones radiales (señaladas por líneas de diferentes colores en la Figura 5.45b); las mismas direcciones en las que se midió tanto la muestra comprimida como la recuperada dentro de la celda. En la Figura 5.46 se representa la variación de ω_G en función del radio para la muestra sometida a estrés y la muestra recuperada una vez abierta la celda.

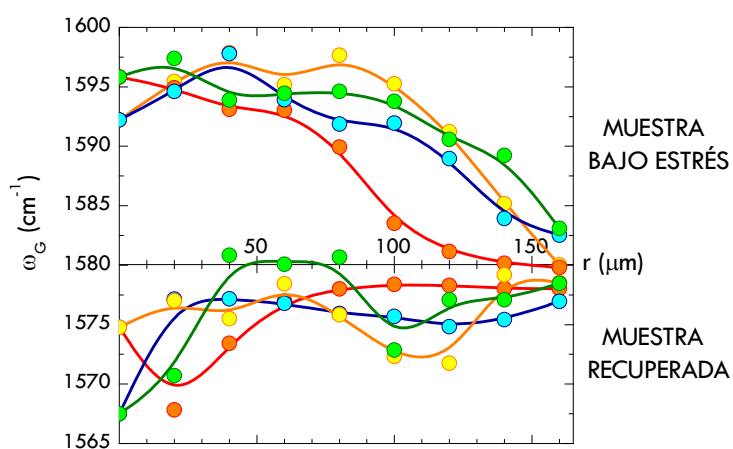


Figura 5.46. Frecuencia Raman de la banda G en función del radio para la muestra sometida a estrés (parte superior) y la recuperada una vez abierta la celda (parte inferior) a lo largo de cada una de las direcciones de la Figura 5.45b.

El comportamiento de la muestra comprimida es el esperado, puesto que presenta el gradiente de estrés hacia el exterior de la muestra, analizado con anterioridad.

Sin embargo, en la muestra recuperada encontramos zonas en las que ω_G presenta un valor inferior a su valor en condiciones normales, $\omega_G^0 = 1580 \text{ cm}^{-1}$; en concreto, observamos dos mínimos de frecuencia a radios entre 0 y 20 y 100 y 120 μm , donde se alcanzan valores en torno a 1568 cm^{-1} , 12 cm^{-1} por debajo de ω_G^0 . Únicamente a lo largo de una de las direcciones, línea naranja de la Figura 5.45b, no se observa el segundo mínimo; aunque, como vemos, su correspondiente conjunto de valores de ω_G para la muestra comprimida también presenta un comportamiento distinto al del resto de las series de medidas, ya que la caída de frecuencia Raman es mucho más acusada y a radios a partir de 120 μm alcanza su valor en condiciones normales. Esto es debido, sin duda, a que el contacto entre los yunques no es un círculo perfecto. En la Figura 5.47 se muestra este mismo conjunto de medidas, pero esta vez analizamos el comportamiento de la banda D. Los resultados obtenidos son análogos a los encontrados para la banda G, salvo porque en este caso las variaciones no son tan elevadas, el menor valor de ω_D encontrado en todas nuestras experiencias es de 1342 cm^{-1} , 7 cm^{-1} por debajo de ω_D^0 . Cabe destacar que, durante la compresión, en la zona central de contacto de los yunques no se observa la aparición de la banda D, como ya vimos en otros experimentos mostrados en esta sección.

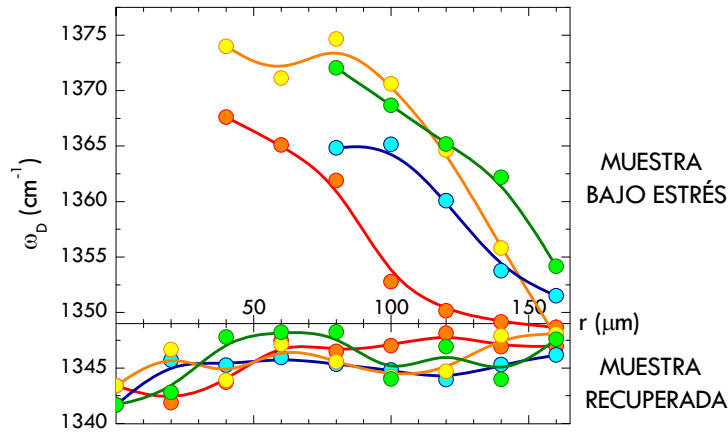


Figura 5.47. Frecuencia Raman de la banda D en función del radio para la muestra sometida a estrés (parte superior) y la recuperada una vez abierta la celda (parte inferior) a lo largo de cada una de las direcciones de la Figura 5.45b.

A partir de las frecuencias Raman podemos obtener σ_{ef} , tal y como se detalló en la Sección 5.3. En la Figura 5.48 obtenemos de nuevo el comportamiento observado en las figuras anteriores; puesto que se ha representado el estrés efectivo medio obtenido a partir de la frecuencia Raman de las dos bandas, D y G. Para calcular σ_{ef} a partir del desplazamiento Raman de la banda D se recurre a la siguiente relación, donde $(d\omega_D / d\sigma_z)$ se ha tomado de la Tabla 5.2 y $(d\sigma_z / d\sigma_{ef})$ de la Ecuación 5-9:

$$\frac{d\omega_D}{d\sigma_{ef}} = \frac{d\omega_D}{d\sigma_z} \frac{d\sigma_z}{d\sigma_{ef}} = 9.2 \times 0.67 = 6.16 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1} \quad \text{Ecuación 5-17}$$

El comportamiento de la muestra sometida a estrés es el mismo que mostramos en la Figura 5.41. Como decíamos, el comportamiento sorprendente lo encontramos al analizar la muestra recuperada, encontrando valores de estrés negativos en algunas zonas de la muestra, a pesar de que los espectros Raman correspondientes a esos datos, mostrados en la Figura 5.49, no presentan, aparentemente, ninguna anomalía. Tampoco presentan una banda D de intensidad muy elevada, lo cual implicaría, en todo caso y como demostraremos más adelante, un aumento de ω_G .

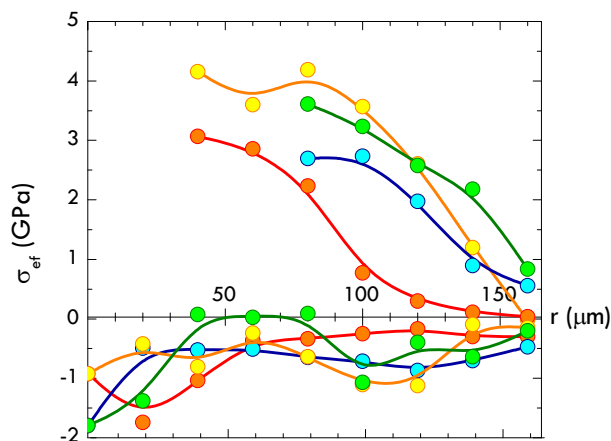


Figura 5.48. Estrés efectivo en función del radio para la muestra sometida a estrés (parte superior) y la recuperada una vez abierta la celda (parte inferior) a lo largo de cada una de las direcciones de la Figura 5.45b.

Los espectros mostrados en la Figura 5.49 presentan valores de ω_G en torno a 1570 cm^{-1} (10 cm^{-1} por debajo del valor en condiciones normales); indicando que al abrir la celda y separar los dos yunques que contienen la muestra los enlaces C–C se elongan respecto a su distancia de equilibrio, en determinadas regiones de la muestra, al contrario de lo que ocurre al cerrar la celda y aumentar el estrés.

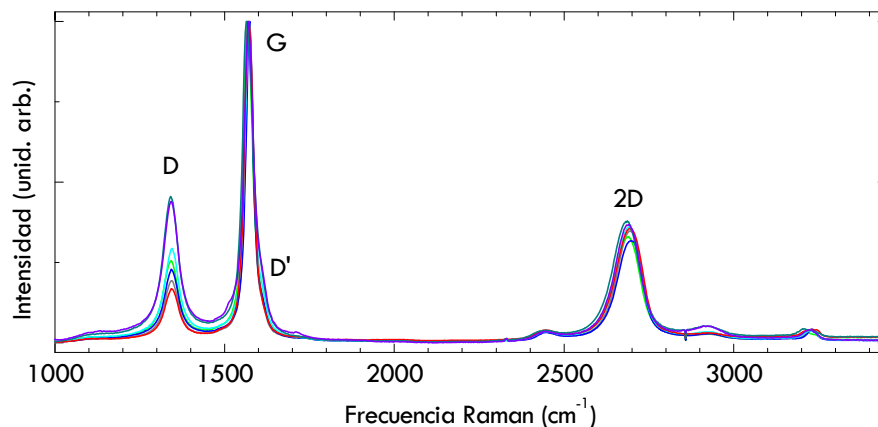


Figura 5.49. Espectros Raman del grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3\text{ GPa}$, correspondientes a las regiones que presentan una ω_G menor a 1580 cm^{-1} .

De acuerdo con los resultados de la Figura 5.46, la región de la muestra donde se encuentran estos enlaces C–C elongados son, como decíamos, en el centro de la zona de contacto, hasta un radio de unas 20 μm , y alrededor del centro en una corona circular de radios 100 y 140 μm , aproximadamente. Una representación idealizada de cómo resulta la estructura del grafeno tras la descompresión se muestra en la Figura 5.50, en la que se diferencian las cuatro regiones mencionadas: las dos zonas donde la muestra recuperada mantiene la distancia C–C de equilibrio, en azul, y las dos zonas dónde los enlaces C–C están elongados, en salmón.

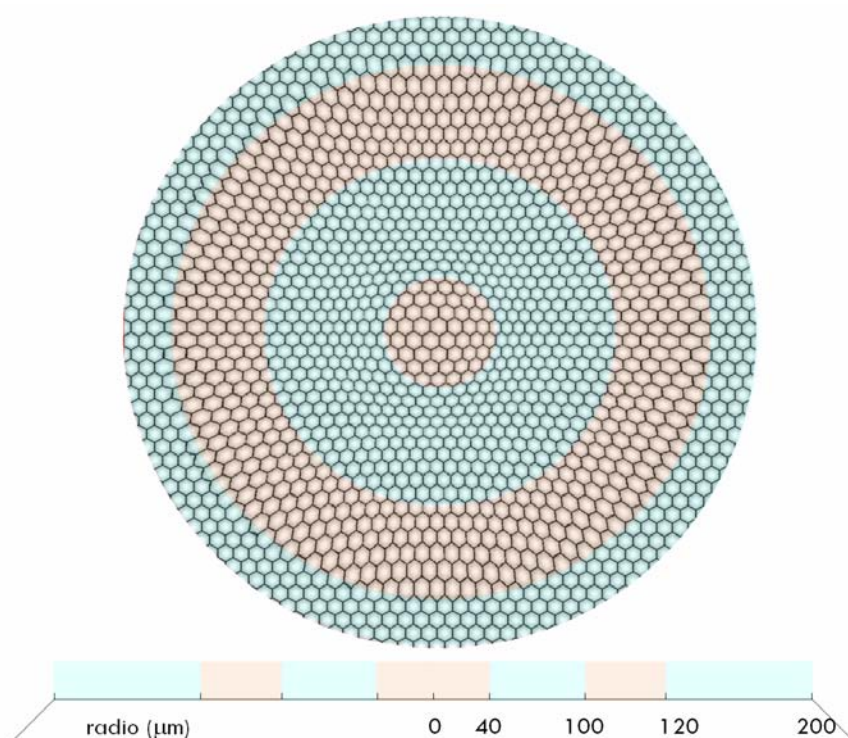


Figura 5.50. Representación esquemática del estado de la muestra de grafito recuperada tras un ciclo de estrés. En la región de color azul la distancia C–C tiene el valor en condiciones de equilibrio. En la región de color salmón los enlaces C–C están elongados respecto a dicho valor.

Para analizar la deformación sufrida por la muestra en las diferentes regiones mencionadas recurrimos de nuevo al trabajo de Hanfland y col,[20] en el que miden la ecuación de estado y el espectro Raman del grafito bajo presión hidrostática. De este trabajo podemos obtener la relación existente entre el parámetro de red relativo (a/a_0) y la frecuencia Raman de la banda G. En la Figura 5.51 se representa el parámetro de red relativo (a/a_0) frente a la frecuencia Raman de la banda G, tomado de la referencia [20]. Como podemos comprobar los datos se pueden representar adecuadamente mediante el siguiente polinomio de segundo orden, con el que podemos obtener como varía (a/a_0) en

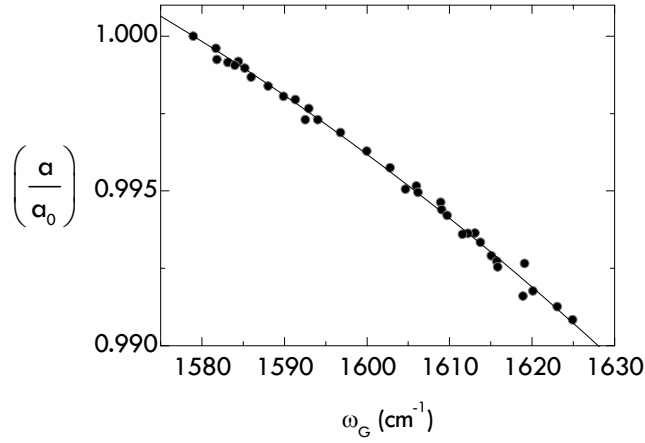


Figura 5.51. Parámetro de red relativo (a/a_0) en función de ω_G , tomado de la referencia [20].

nuestra muestra recuperada a partir de la variación de ω_G :

$$\left(\frac{a}{a_0}\right) = -7.891 \cdot 10^{-7} \Delta\omega_G^2 - 1.653 \cdot 10^{-4} \Delta\omega_G + 1 \quad \text{Ecuación 5-18}$$

El parámetro de red se ha calculado para todos los espectros Raman registrados en las tres fases del último experimento detallado: muestra comprimida, relajada y recuperada tras abrir por completo la celda de presión. Entre los resultados obtenidos para este último conjunto de datos cabe esperar valores con $(a/a_0) > 1$, puesto que hemos encontrado espectros Raman con una ω_G inferior a 1580 cm^{-1} . Este fenómeno se hace mucho más evidente cuando representamos la diferencia entre la frecuencia Raman de las bandas G y D frente al parámetro de red relativo (a/a_0), Figura 5.52a.

Como vimos al analizar las frecuencias Raman de las bandas con el estrés, Sección 5.2, tanto la banda G como la banda D presentan coeficientes positivos, siendo mayor el de la banda D ($d\omega_G/d\omega_D = 0.69$). De ahí que su diferencia en frecuencia ($\omega_G - \omega_D$), disminuya conforme el estrés aumenta o, lo que es lo mismo, el parámetro de red disminuya. Por otro lado, cuando relajamos el estrés en la celda, las frecuencias Raman de las bandas recuperan su valor original, y la diferencia ($\omega_G - \omega_D$) se mantiene constante en torno a 231 cm^{-1} a lo largo de toda la superficie de la muestra, que se encuentra a estrés nulo. Esto no debería variar al abrir por completo la celda, sin embargo, como acabamos de ver, en determinadas zonas de la muestra recuperada encontramos espectros con una frecuencia Raman anómalamente baja; siendo este efecto más acusado en la banda G. Por este motivo, en aquellas zonas donde el parámetro de red aumenta, observamos de nuevo una diferencia ($\omega_G - \omega_D$) menor a 231 cm^{-1} . A la vista de este resultado podemos concluir que la diferencia en frecuencia Raman de las bandas D y G es un indicador de la deformación del grafito, tanto en compresión como en expansión;

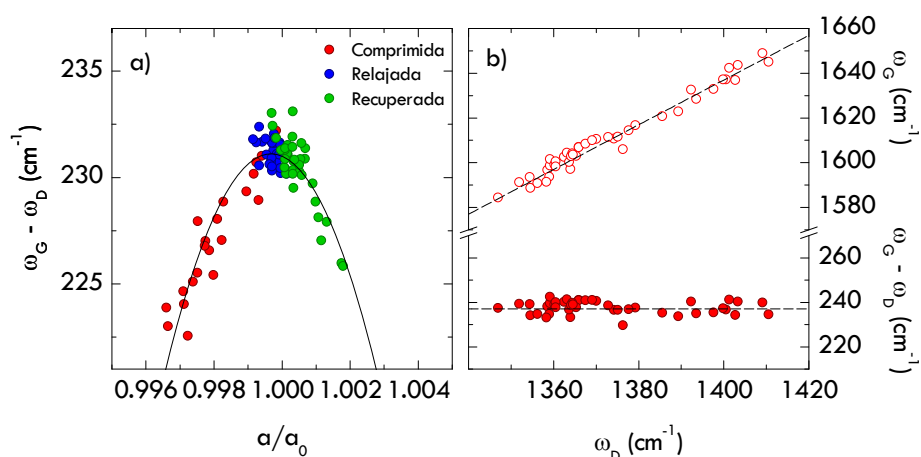


Figura 5.52. (a) Diferencia $(\omega_G - \omega_D)$ en función del parámetro de red para la muestra bajo estrés (rojo), una vez relajado el estrés (azul) y recuperada al abrir la celda de presión (verde). (b) Diferencia $(\omega_G - \omega_D)$ y frecuencia Raman de la banda G en función de la frecuencia Raman de la banda D para DWCNT bajo estrés, tomado de la referencia [14].

puesto que, en ambos casos, un cambio en el parámetro de red de tan sólo un 0.2 % implica que ambas bandas se aproximen unos 5 cm^{-1} , una variación nada despreciable. Aunque este fenómeno no se ha observado en nanotubos de carbono, en concreto DWCNT, para los que $(\omega_G - \omega_D)$ permanece constante, en torno a 237 cm^{-1} , a lo largo de todo el intervalo de estrés, como se observa en la Figura 5.52b; [14] cabe esperar un comportamiento idéntico al del grafito en muestras de grafeno, puesto que los movimientos atómicos que originan las bandas D y G, mostrados en la Figura 5.18, son movimientos dentro del plano, en una única capa de átomos.

Por lo tanto, en el proceso de descompresión se observan dos fenómenos: la formación de defectos y la elongación del enlace C-C. A partir del análisis de intensidades, mostrado en la Figura 5.43, llegamos a la conclusión de que al disminuir el estrés en la muestra aparecen tres regímenes de comportamiento a lo largo de la dirección radial hacia el exterior de la muestra. En un primer régimen, de 0 a $40 \text{ }\mu\text{m}$, se observa un aumento en la concentración de defectos; a continuación, el número de defectos permanece constante hasta aproximadamente $100 \text{ }\mu\text{m}$, distancia a partir de la cual la concentración de defectos cae bruscamente, para comenzar a aumentar de nuevo a partir de $140 \text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente. Lo que está indicando este comportamiento es que al abrir la celda la muestra libera el estrés acumulado y se generan defectos en su estructura a medida que nos alejamos del centro en el que se aplica la fuerza; sin embargo la muestra no puede soportar la tensión y llega un punto en el que se rompe, consecuentemente, en la zona de la ruptura la intensidad de la banda D decae. Esta secuencia parece repetirse periódicamente a lo largo de la dirección radial, pero las dimensiones de la muestra impiden observarlo. Además, de acuerdo con

nuestros resultados, este fenómeno parece ser independiente del estrés máximo alcanzado. En el análisis de frecuencias lo que encontramos es que durante la descompresión las contribuciones del espectro Raman recuperan sus valores originales, correspondientes a un parámetro de red relativo unidad; pero al abrir por completo la celda y separar los dos yunques que contienen la muestra aparecen zonas en las que la frecuencia Raman de la banda G, principalmente, disminuye respecto a su valor de referencia, indicando una distancia de enlace C–C mayor de lo esperado. En concreto, esta disminución de frecuencia se observa en el centro de la muestra, a un radio entre 0 y 20 μm , y en una segunda zona, entre 100 y 120 μm , de manera menos acusada. Si representamos conjuntamente ambos parámetros, intensidad y parámetro de red (a/a_0), tal y como se muestra en la Figura 5.53, observamos cómo las zonas de cambio de comportamiento coinciden; de manera que cuando descomprimos la muestra, la liberación instantánea de toda la tensión acumulada provoca una elongación del enlace C–C hasta que éste no puede elongarse más, region en la cual comienzan a aparecer defectos en la estructura del grafeno. Una acumulación de estos defectos provoca la ruptura de la muestra en una determinada región, a partir de la cual el ciclo comienza de nuevo.

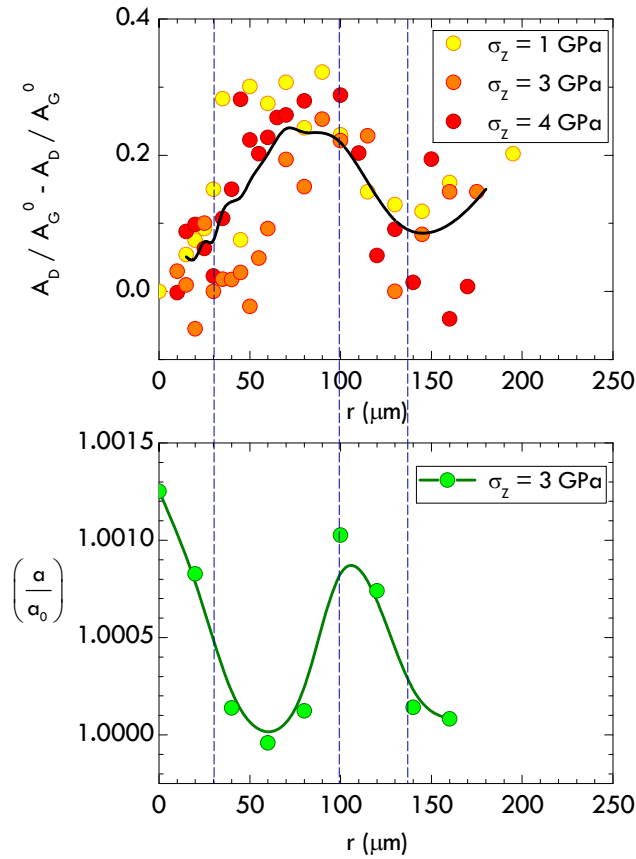


Figura 5.53. (a) Relación de intensidades corregidas de la muestra recuperada tras un ciclo de estrés de 1 (amarillo), 3 (naranja) y 4 (rojo) GPa y (b) parámetro de red relativo de la muestra recuperada (3 GPa), en función del radio.

Para entender mejor a qué nos referimos cuando decimos que la muestra se rompe, a continuación mostramos un análisis de la frecuencia Raman de la banda G para el experimento descrito al comenzar este capítulo, en el que estudiábamos una muestra de espesor heterogéneo. Conviene mencionar que, además de tener un espesor no uniforme, este espesor es inferior al de las muestras estudiadas con posterioridad, tal y como se indicó en la Sección 3.1 y se comprueba en las numerosas fotografías mostradas a lo largo de todo este capítulo; por este motivo, en esta primera muestra se generó un número de defectos mucho mayor que en las demás.

Como hemos mencionado en varias ocasiones durante el presente capítulo, la frecuencia Raman de la banda G sí se ve afectada por el grado de deterioro de la muestra. En las Secciones 5.1 y 5.2 se representó ésta en función de ω_D , pero sólo para aquellos datos que no se desviaban del comportamiento esperado, puesto que se desconocía, hasta ese momento, el efecto del estado de la muestra sobre ω_G . En la Figura 5.54 se representa ω_G en función de ω_D para todos los datos del experimento, junto con la línea que representa la variación lineal que debería mostrar ω_G en el grafito si únicamente se viera afectado por un aumento de estrés; vemos como algunos espectros Raman presentan una banda G con una frecuencia anómalamente alta.

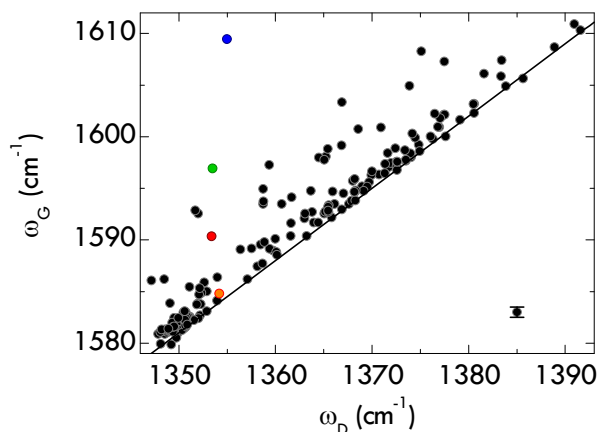


Figura 5.54. Frecuencia Raman de la banda G en función de la frecuencia Raman de la banda D para espectros de grafito de espesor heterogéneo sometido a diferente grado de deformación. La línea indica la tendencia ($d\omega_G/d\omega_D$) obtenida en la Sección 5.2. Los puntos de color corresponden a los espectros Raman mostrados en la Figura 5.57.

Como comentamos en el Capítulo 2, existen dos parámetros estructurales que pueden tener efecto sobre ω_G , uno de ellos es el número de capas de grafeno [29] y otro, más acusado, es el tamaño cristalino, L_a . [30] En la Figura 5.55 se muestra el

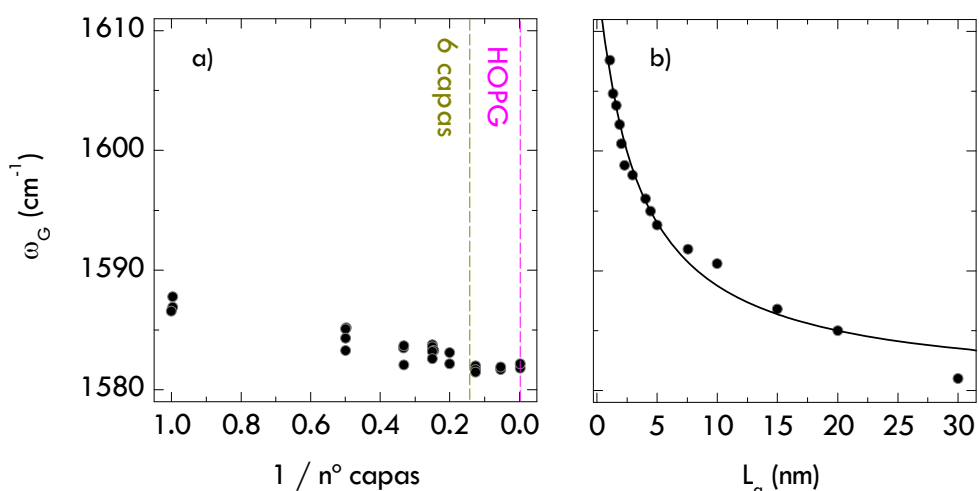


Figura 5.55. Frecuencia Raman de la banda G frente a (a) el inverso del número de capas de grafeno y (b) el tamaño cristalino en el plano basal, tomado de las referencias [29] y [30], respectivamente.

efecto de ambos parámetros sobre ω_G . *

Así pues, tanto una disminución del número de capas como de L_a podrían estar contribuyendo al aumento de la frecuencia Raman de la banda G de los espectros que hemos señalado como anómalos en nuestros resultados de la Figura 5.54. Para cuantificar el efecto de la disminución del número de capas recurrimos a un trabajo existente en la literatura en el que evalúan la relación de intensidades entre las bandas G y 2D (la suma de las intensidades de sus dos contribuciones $2D_1$ y $2D_2$) en función de dicho número de capas.[31] A partir de esta relación de intensidades podemos identificar aquellos espectros correspondientes a zonas de muestra con menos de 6 capas, número por debajo del cuál empiezan a apreciarse diferencias notables en ω_G .

Como vemos en la Figura 5.56a, a medida que el número de capas disminuye la intensidad de la banda 2D aumenta respecto a la de la banda G. Sin embargo, en nuestros experimentos la relación de intensidades de las bandas G y 2D, mostrada en la Figura 5.56b, siempre es mayor que 0.7, valor correspondiente a seis capas de grafeno. En la Figura 5.56a no se observa un cambio notable en ω_G al pasar de muestras de grafeno de seis capas a muestras de grafito; así pues, los cambios observados en ω_G deben tener su origen en el segundo efecto descrito, la disminución del tamaño cristalino, L_a .

* Los resultados de la referencia [30] se han recalibrado para hacer coincidente la frecuencia de referencia de la banda G del HOPG, esto es, 1580 cm^{-1} .

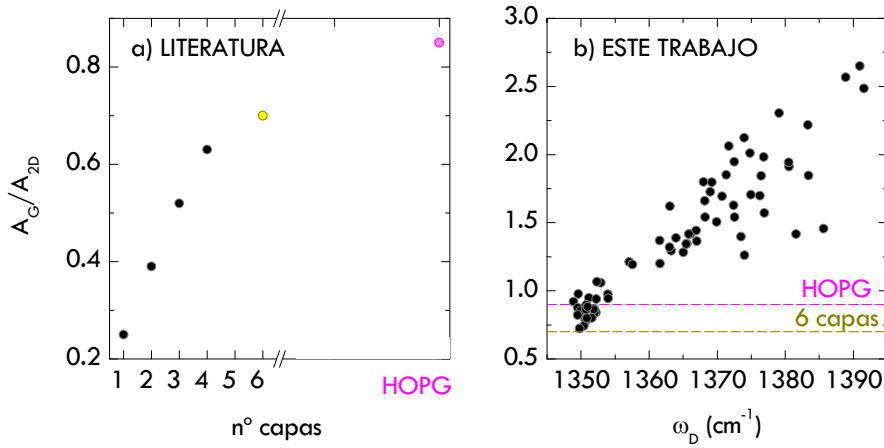


Figura 5.56. Relación de intensidades de las bandas G y 2D en función de (a) el número de capas, tomado de la referencia [31] y (b) la frecuencia Raman de la banda D, de nuestros resultados.

Como vimos en el Capítulo 2, al hablar del efecto del tamaño cristalino sobre el espectro del grafito, una disminución de L_a , además de hacer que aumente ω_G , provoca un aumento de intensidad de las bandas asociadas a defectos. En la Figura 5.57 se muestran los espectros Raman correspondientes a algunos de los datos con una ω_G superior a la esperada, en concreto los señalados en la Figura 5.54. Como podemos apreciar, para zonas de la muestra sometidas a un mismo estrés, a medida que aumenta ω_G aumenta la intensidad de las bandas asociadas a defectos. Se observa, pues, una clara dependencia entre el aumento en la frecuencia Raman de la banda G y el aumento de las intensidades relativas de las bandas D y D'.

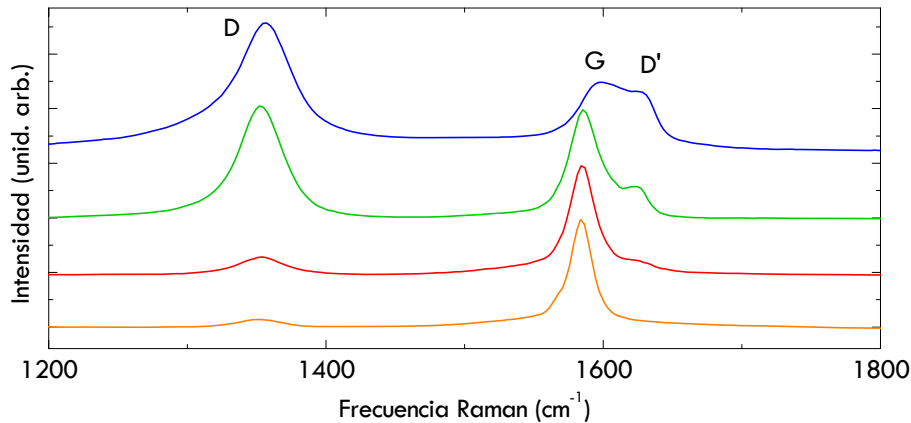


Figura 5.57. Espectros Raman del grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 4.7$ GPa, correspondientes a los datos destacados en la Figura 5.54.

Varios autores han estudiado este efecto; en uno de los trabajos más recientes [32] se estudia la dependencia de la relación de intensidades (A_D/A_G) con el tamaño cristalino, para varias longitudes de onda de excitación y en el trabajo pionero, de Tuinstra y Koenig,[33] lo que se evaluó es la relación de alturas de ambas bandas para una única excitación, 488.0 nm.

Con el fin de comparar ambos resultados, transformamos la relación de alturas, de la referencia [33], en relación de intensidades, mediante la Ecuación 5-14; esto es posible ya que ambas bandas presentan la misma dependencia de anchura con el tamaño cristalino [34] y, por tanto, la constante de proporcionalidad obtenida, 1.6, no varía.

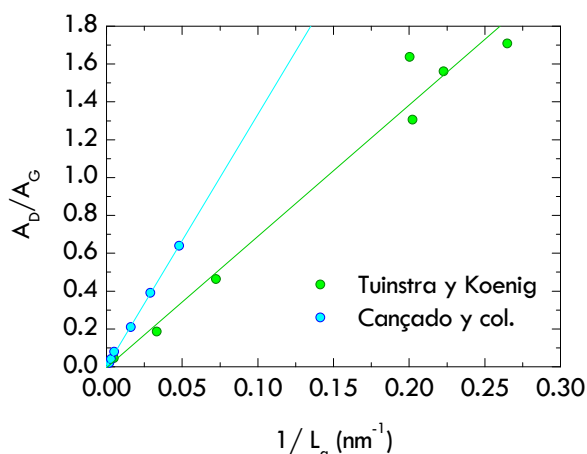


Figura 5.58. Relación de intensidades (A_D/A_G) frente al inverso del tamaño cristalino, tomado de las referencias [33] y [32].

Como ya observaron Cançado y col.[32] y se aprecia de nuevo en nuestro análisis, mostrado en la Figura 5.58, sus resultados no son coincidentes con los obtenidos por Tuinstra y Koenig; estos últimos obtienen un coeficiente 0.5 veces menor, una vez transformada la altura en intensidad. Un estudio muy reciente [35] recopila todos los trabajos existentes en la literatura que tratan la dependencia con el tamaño cristalino; en él se comprueba que todos los autores obtienen tamaños cristalinos menores a los predichos por las relaciones de Cançado y col. Con el fin de explicar estas diferencias, los autores distinguen entre el tamaño cristalino de una muestra de grafeno plana y una muestra con rugosidades, de manera que se tengan en cuenta las corrugaciones existentes en la capa de grafeno. Definen dos tamaños cristalinos, L_a y L_{eq} ; donde L_a es el tamaño cristalino de una muestra plana mientras que L_{eq} incluye también muestras curvadas; siendo este último de dimensión igual o mayor a L_a . Para entender mejor la diferencia entre estos dos parámetros en la Figura 5.59 se muestra un dibujo esquemático de ambos, tomado de la referencia [35].



Figura 5.59. Representación del tamaño cristalino, L_a y L_{eq} , para muestras de grafito de diferente curvatura.

Esto explicaría porque a partir del análisis de intensidades de Cançado y col. se obtienen valores de L_a siempre menores a los del resto de autores, los cuales, en realidad, estarían obteniendo valores de L_{eq} ; lo que podría llevar a errores en la interpretación de los resultados. Por este motivo emplearemos los resultados de Cançado y col. para calcular el L_a de nuestros datos experimentales a partir de (A_D/A_G) . Aunque estos autores no muestran datos para la longitud de onda de excitación usada en nuestros experimentos, 532.0 nm (2.33 eV), proponen una relación entre la relación de intensidades (A_D/A_G) con L_a y con la energía de excitación (E^*):

$$L_a \text{ (nm)} = \frac{560}{E^{*4} \text{ (eV)}} \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad \text{Ecuación 5-19}$$

Mediante esta expresión podemos calcular L_a a partir de la relación de intensidades de las bandas D y G de nuestros resultados. Por otro lado, L_a puede estimarse a partir de los valores de frecuencia Raman de la banda G pues, como acabamos de ver, ambos parámetros están relacionados; aunque para obtener la relación entre la frecuencia de la banda G y el tamaño cristalino primeramente tuvimos que ajustar los resultados de la referencia [30], mostrados en la Figura 5.55b, a la siguiente función:

$$\Delta\omega_G \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{A}{B + C L_a \text{ (nm)}} \quad \text{Ecuación 5-20}$$

obteniendo los siguientes valores de A (35), B (1) y C (0.3).

Además, para poder obtener L_a a partir de la frecuencia de la banda G con los datos de la Figura 5.54, primero es necesario sustraer el efecto del aumento de estrés, de manera que el desplazamiento a mayor frecuencia pueda ser directamente relacionado con la disminución del tamaño cristalino. En la Figura 5.60 se representa la variación de frecuencia Raman de la banda G en función de ω_D una vez sustraído el efecto del estrés; en definitiva, se trata de sustraer a los datos de ω_G la línea continua de la Figura 5.54, magnitud a la que denominaremos $\Delta\omega_G^{\sigma=0}$.

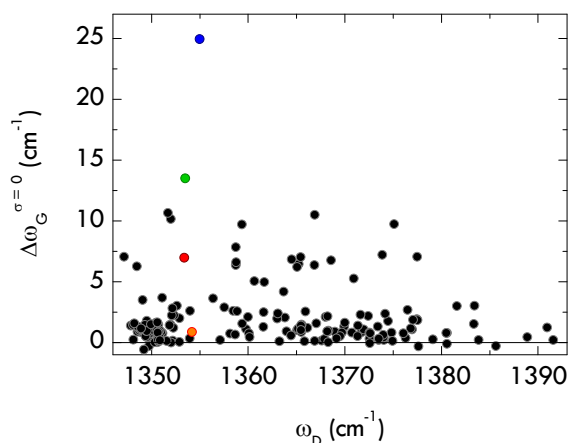


Figura 5.60. Variación de la frecuencia Raman de la banda G en función de la frecuencia Raman de la banda D una vez sustraído el efecto del aumento de estrés. Los puntos de color corresponden a los espectros Raman mostrados en la Figura 5.57.

En la Figura 5.61 se muestran los valores de L_a estimados a partir de la relación de intensidades (A_D/A_G), Ecuación 5-19, y a partir del incremento de frecuencia Raman de la banda G, Ecuación 5-20. Como vemos, los resultados obtenidos de ambos análisis son bastante consistentes y confirman que, a medida que abrimos la celda y el estrés disminuye empiezan a aparecer zonas de muestra con L_a menores al de la muestra original. El número de datos con $L_a < 20$ nm es mayor a medida que ω_D disminuye; además, los menores tamaños cristalinos se encuentran en condiciones normales de estrés, es decir en torno a $\omega_D = 1350$ cm⁻¹.

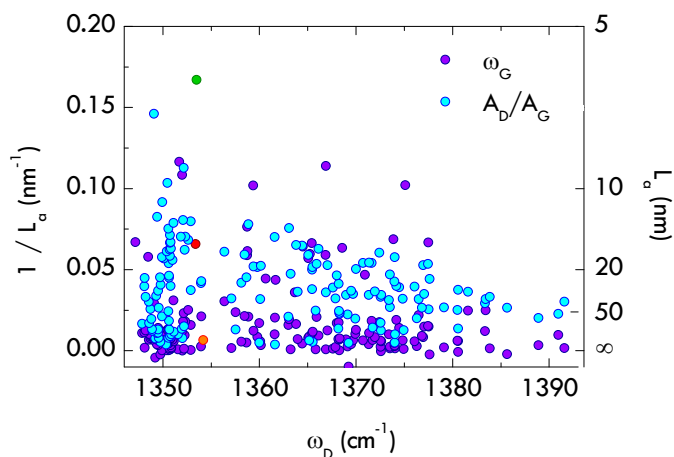


Figura 5.61. Tamaño cristalino de diferentes regiones de la muestra de grafito calculado a partir de ω_G (violeta) y de A_D/A_G (azul) en función de la frecuencia Raman de la banda D, a partir de las Ecuaciones 5-19 y 5-20, respectivamente. Los puntos de color corresponden a los espectros Raman mostrados en la Figura 5.57.

Los puntos naranja, rojo y verde se corresponden con los espectros Raman mostrados en la Figura 5.57; como cabía esperar, los tamaños cristalinos obtenidos para estos puntos son 151, 15 y 6 nm, respectivamente. Para el espectro Raman de color azul de la Figura 5.57 se obtuvo un valor de L_a de 1 nm, aunque este dato no se muestra en la Figura 5.61 al ser un caso excepcional que se sale de la escala mostrada (recordemos que la banda G aparecía 25 cm^{-1} por encima de su valor de referencia).

A la vista de estos resultados, y teniendo en cuenta la forma de los espectros Raman registrados, concluimos que durante la descompresión de las muestras se generan dominios nanométricos de grafeno dentro de la lámina, puesto que los espectros aquí mostrados se asemejan además al espectro Raman de los denominados *carbon nanowalls*. [36,37]

Cabe esperar que el comportamiento encontrado en la dirección radial de la muestra se repita a lo largo de toda su superficie; la confirmación de este resultado es posible gracias a una modalidad de la espectroscopía Raman que ha alcanzado auge muy recientemente, debido a su gran utilidad en la caracterización de muestras de grafeno: la imagen Raman. Como se comentó en los Capítulos 2 y 3, para crear una imagen Raman se ha de monitorizar la intensidad de alguna de las bandas del espectro a lo largo de toda la superficie de la muestra; además, para poder llevar a cabo estas medidas, es necesario que el equipo disponga de una plataforma micrométrica motorizada para la muestra. En nuestras muestras estas imágenes Raman son de gran utilidad puesto que la intensidad de la banda D varía con la concentración de defectos, tal y como hemos visto a lo largo de esta sección.

Se prepararon varias muestras de grafito recuperado tras un ciclo de estrés de 3 GPa y se midieron en el equipo Raman T64000 de la Universidad de Cantabria en Santander, con la colaboración del Profesor Jesús González Gómez; aunque todas las muestras, salvo una cuyos resultados se muestran a continuación, fueron empleadas en diferentes ensayos con el fin de aprender el manejo del equipo para la obtención de estas imágenes. Al abrir la celda de moissanita la muestra quedó sobre uno de los yunques, en una mitad de la celda que se dispuso sobre la plataforma motorizada. La muestra recuperada tenía unas dimensiones de 0.25 mm^2 y, con ayuda del software, se dibujó una cuadrícula sobre la muestra indicando los puntos en los que se iban a medir los espectros Raman; esta cuadrícula tenía unas dimensiones de 0.16 mm^2 , se centró en la muestra y se tomaron espectros cada $10\text{ }\mu\text{m}$. De manera que se registraron un total de 1681 espectros Raman con un tiempo de exposición de 20 segundos cada uno de ellos, lo que implicó un tiempo de experimento de más de nueve horas. En la Figura 5.62 se muestran todos los espectros Raman registrados para una única imagen; pese a que los espectros no están escalados, a simple vista podemos observar como las bandas D y D' presentan una altura variable y correlacionada, como vimos anteriormente en esta misma sección y como demostraremos de nuevo a continuación.

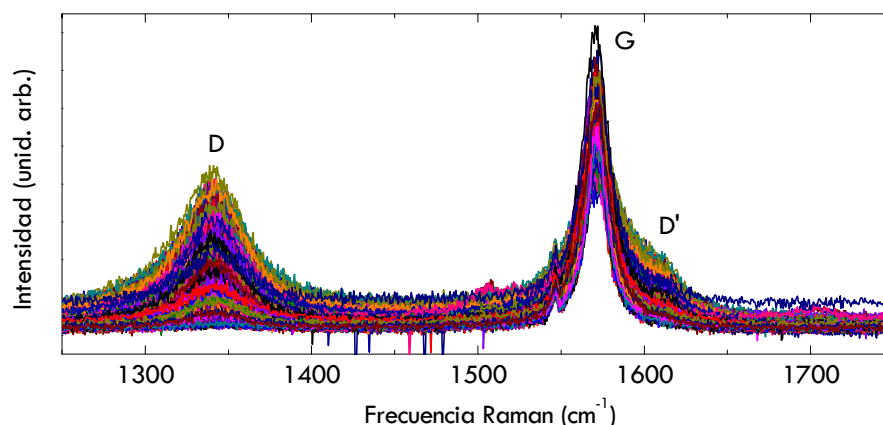


Figura 5.62. Espectros Raman del grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa, correspondientes a las imágenes Raman mostradas a continuación.

El software que controla el equipo proporciona una imagen Raman obtenida a partir de la intensidad de la banda que se indique, señalando el intervalo de frecuencia en el que ésta aparece. No obstante, las imágenes Raman que se muestran en las Figuras 5.63 y 5.64 fueron obtenidas a partir de un análisis más laborioso de los espectros, mediante un programa de tratamiento de datos.

Puesto que el número de espectros es muy elevado, no es posible llevar a cabo un análisis de perfiles de cada uno de ellos con el fin de obtener las intensidades de las contribuciones. Pero, dado que, como acabamos de ver, la relación de alturas también es proporcional al número de defectos, se obtuvo, de manera sencilla, la altura de las contribuciones para cada uno de los espectros mostrados tomando valores medios de intensidad (y) en el intervalo de frecuencias Raman (x) especificado para cada banda. Como vemos en la Figura 5.62, este intervalo de frecuencia Raman en el que aparecen las bandas no varía sustancialmente, puesto que toda la muestra se encuentra en condiciones normales de estrés; únicamente los efectos estudiados anteriormente, disminución de L_a y elongación del enlace C–C, pueden desplazar la posición de las bandas, aunque, como decimos, este desplazamiento es mínimo y entra dentro del intervalo (x) elegido. Con la relación de alturas (h_D/h_G) obtenida y las coordenadas de la cuadrícula correspondientes se construye una matriz, cuya representación es la imagen Raman mostrada en la Figura 5.63. En las imágenes Raman mostradas el cambio de color de amarillo a azul se corresponde con zonas de muestra con y sin defectos, respectivamente; es decir, zonas de grafito cuyo espectro Raman presenta o no banda D.

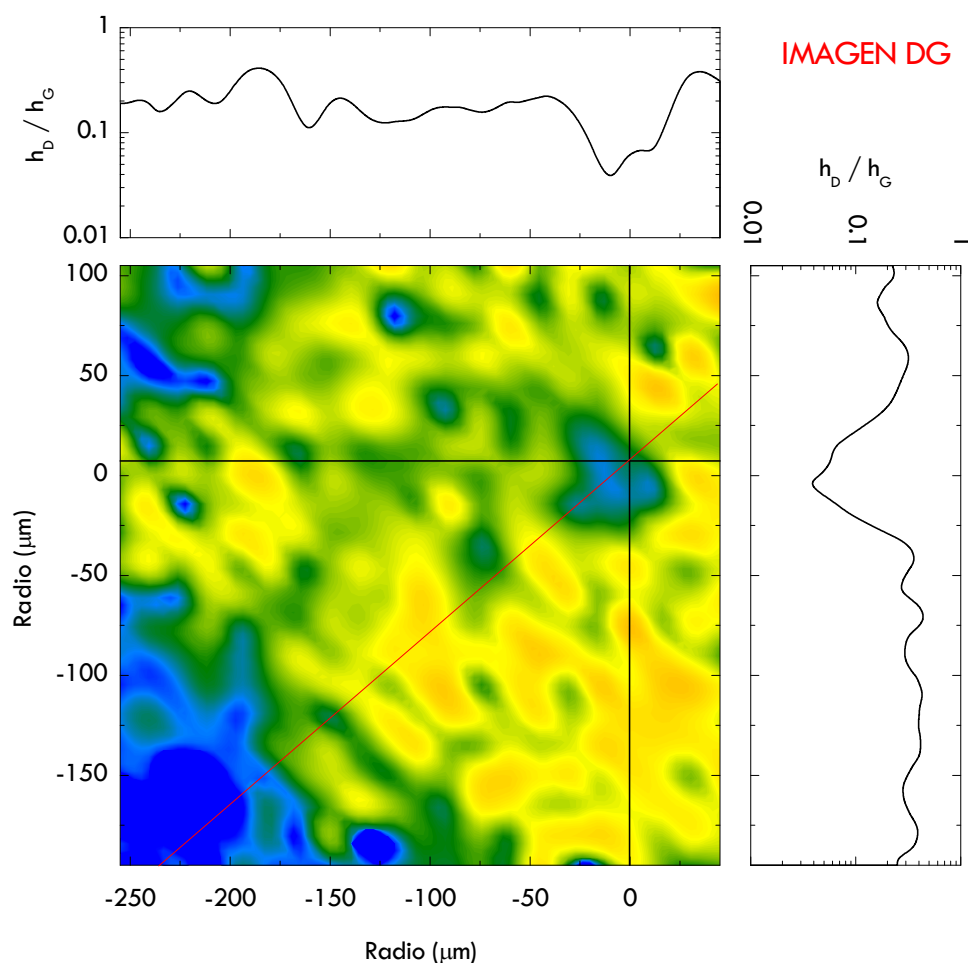


Figura 5.63. Imagen Raman (h_D/h_G) de una muestra de grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa, medida con el equipo T64000 de la Universidad de Cantabria. Perfiles de altura en las dos direcciones señaladas. La línea roja señala la dirección a lo largo de la que se midió el perfil de altura mostrado en la Figura 5.67.

Este mismo análisis de alturas se lleva a cabo para la banda D' y, como podemos apreciar en la Figura 5.64, la imagen, aunque algo más difusa ya que la relación de alturas en este caso es como máximo del 30%, es idéntica a la obtenida con la banda D. Pese a que la cuadrícula no consiguió centrarse en la zona de máximo contacto de los yunques, en las imágenes Raman comprobamos, una vez más, cómo al descomprimir la muestra se generan defectos a lo largo de la dirección radial y, tal y como predecíamos, este fenómeno tiene lugar a lo largo de toda la superficie de la muestra. Se observa también la caída brusca de la concentración de defectos en torno a 100 μm , generando una especie de corona circular de defectos en torno a la zona de máximo contacto de los yunques (ambas regiones en color azul). En los perfiles mostrados se comprueba una vez más que justo en la zona de contacto de

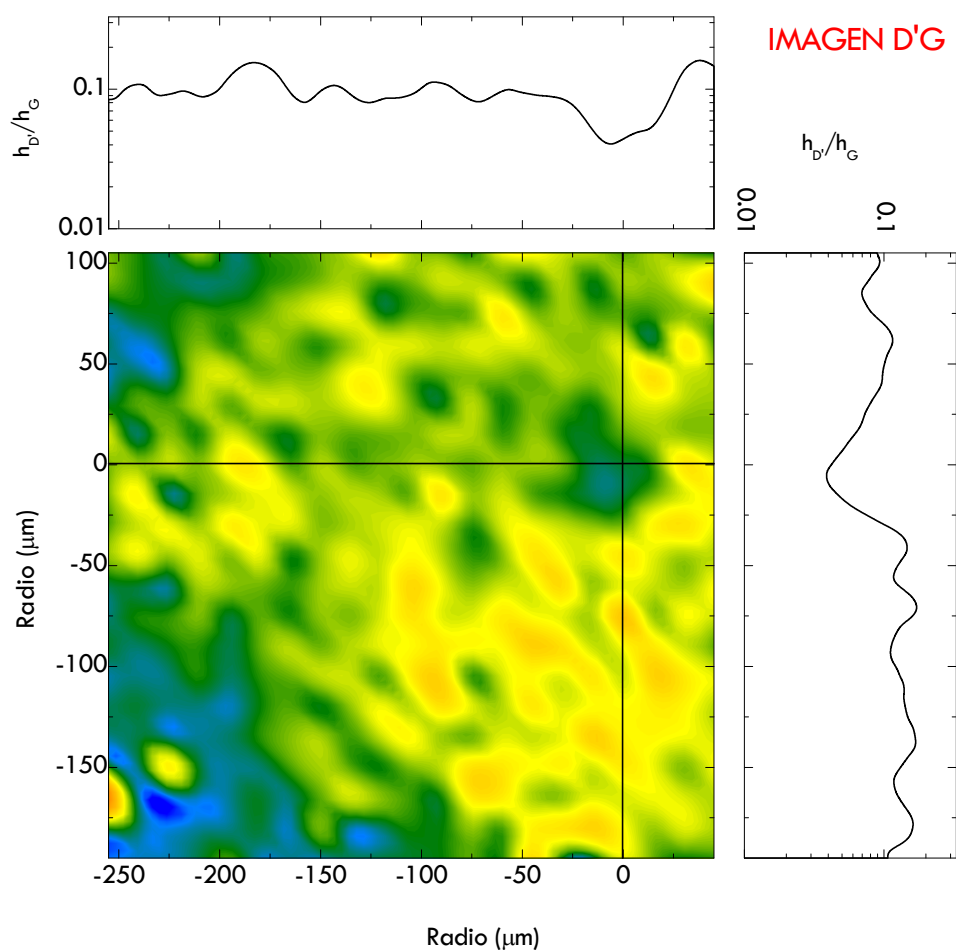


Figura 5.64. Imagen Raman (h_D/h_G) de una muestra de grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa, medida con el equipo T64000 de la Universidad de Cantabria. Perfiles de altura en las dos direcciones señaladas.

los yunques apenas se generan defectos, puesto que estos perfiles presentan un mínimo bien definido.

Para confirmar estos resultados mediante otras técnicas experimentales se llevó a cabo una estancia breve en el Instituto NanoTech de la Universidad de Dallas, junto a la Doctora Elizabeth Martínez Castillo. Este centro dispone de diversas técnicas de microscopía; la más apropiada para estas muestras es el AFM (en su modalidad de toques, *tapping mode*, recomendada cuando trabajamos con superficies que se dañan fácilmente) puesto que la microscopía electrónica de barrido (SEM) es destructiva en el caso del grafito, al ser éste conductor. El microscopio AFM con el que fue tomada la imagen que se muestra en la Figura 5.65 es de la marca Bruker, modelo Multimode 8, con una controladora NanoScope IV. El máximo movimiento permitido por el cabezal empleado es de $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ en el plano, bastante inferior a las dimensiones de nuestras muestras, aunque suficiente para ver el centro

de la zona de contacto de los yunques y parte de la corona circular donde aparece la mayor concentración de defectos.

Así pues, una muestra de grafito se sometió a estrés, hasta $\sigma_z = 3$ GPa, dentro de una celda de moissanita; la muestra recuperada se separó del yunque en el que quedó adherida y se transfirió a un soporte específico para trabajar con AFM. Se tomó una imagen de unos 0.01 mm^2 con una frecuencia de toques de 1 Hz y pasos de $1 \text{ }\mu\text{m}$, lo que supuso un tiempo de experimento de más de ocho horas. Como se observa en la imagen AFM resultante la resolución en altura es de $1 \text{ }\mu\text{m}$.

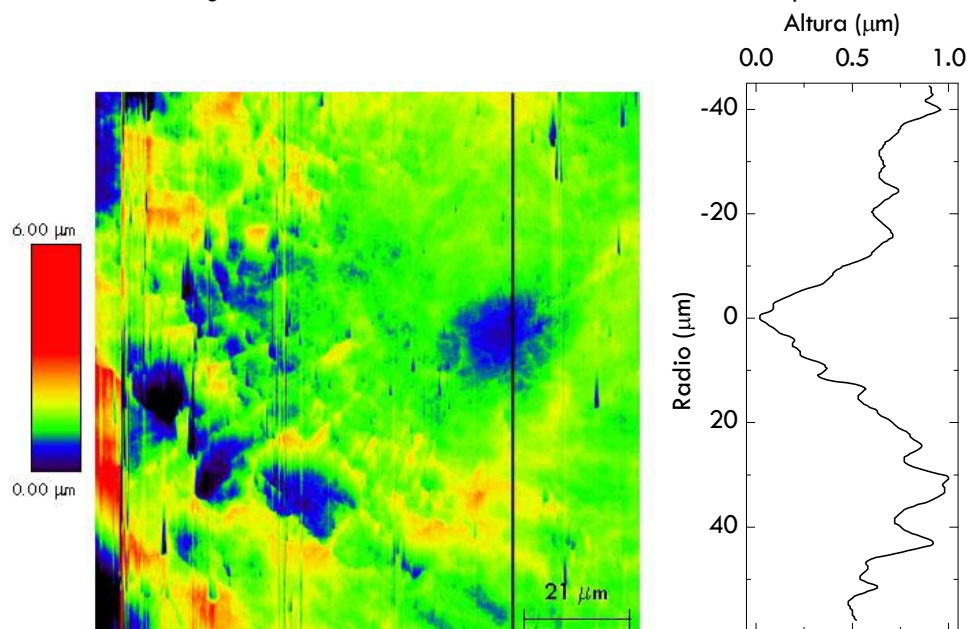


Figura 5.65. Imagen AFM de una muestra de grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa medida en el Instituto NanoTech de la Universidad de Dallas. Perfil de altura en la dirección señalada.

En esta imagen AFM se observa de nuevo la corona circular de defectos en torno a la zona de máximo contacto de los yunques (región de color azul), así como el mínimo de altura en el perfil vertical.* Sin embargo, se observa una diferencia respecto a todos los resultados anteriormente mostrados; esta diferencia es que el radio interior de la corona circular, es decir, el valor a partir del cuál el número de defectos empieza a aumentar, es mucho menor en la imagen AFM. Este fenómeno ha de deberse a que en este último experimento las puntas de los yunques empleados eran menores, unas $280 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro; mientras que, en todos los experimentos anteriores se emplearon yunques idénticos con puntas de unas $480 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro.

* En este caso no mostramos el perfil horizontal que es muy ruidoso puesto que la punta del microscopio AFM arañó la muestra.

Como vimos al comienzo de esta sección, el perfil de estrés sigue un comportamiento descrito por la integral de una función Weibull, Figura 5.41. Vimos también como la función Weibull representa la distribución de defectos, pero únicamente en una primera región de la muestra próxima al centro de la misma, Figura 5.43, ya que antes de que la función Weibull alcance el máximo la muestra se rompe.

Pues bien, mientras que la altura de la función Weibull viene determinada por el estrés máximo alcanzado en el experimento, la anchura de dicha función guarda relación con las dimensiones de la muestra y, por tanto, con el diámetro de la punta de los yunques, tal y como se ilustra en la Figura 5.66. Así pues, las dimensiones de la corona circular en la muestra de grafito recuperado tras un ciclo de estrés guardan relación con la anchura de la función Weibull, y ésta con las dimensiones del yunque usado para generar ese estrés. Por ello, cabe esperar que al emplear yunques con puntas de menor diámetro los radios críticos a los que se observan cambios de comportamiento en la distribución de defectos disminuyan de manera proporcional a cómo lo hace el diámetro de la punta. Sería pues posible escalar el perfil obtenido mediante microscopía AFM con el perfil obtenido mediante imagen Raman multiplicando por un factor de 1.7, obtenido a partir de la relación de los diámetros antes mencionados, (480/280).

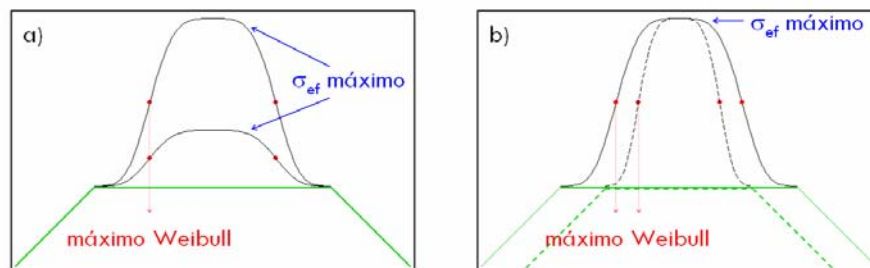


Figura 5.66. Efecto de (a) el estrés máximo y (b) las dimensiones del yunque sobre el perfil de estrés (representado mediante la integral de la función Weibull).

En la Figura 5.67 se compara el perfil de altura AFM con un perfil de la imagen Raman, que recorre la muestra en diagonal de manera que se observe un radio lo más extenso posible. Aunque la sensibilidad del AFM es mucho mayor, los perfiles mostrados en la Figura 5.67 son prácticamente coincidentes en la zona más cercana al centro, la de máximo contacto de los yunques. En ambos se distingue la zona central en la que apenas se generan defectos y se confirma que en cuanto nos alejamos del centro la concentración de defectos aumenta.

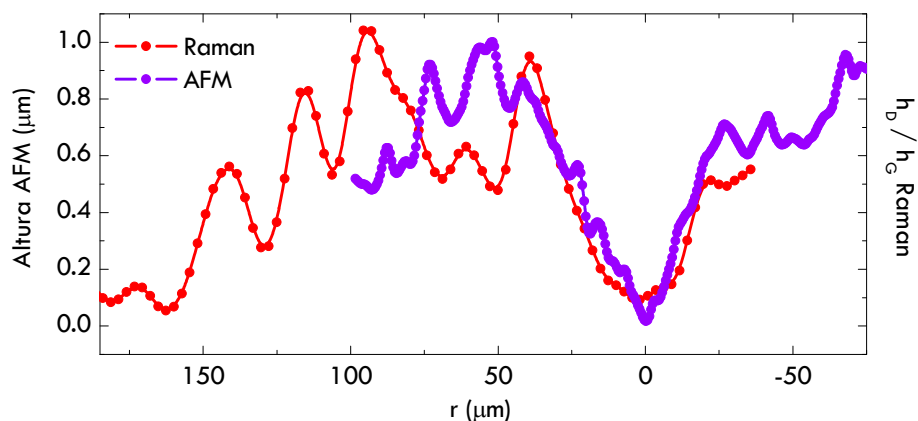


Figura 5.67. Perfiles de altura escalados obtenidos mediante imagen Raman (a lo largo de la línea roja de la Figura 5.63) en rojo y mediante microscopía AFM en violeta.

Además, en el perfil obtenido mediante imagen Raman vemos una vez más como la concentración de defectos comienza a disminuir de nuevo a partir de un radio en torno a 100 μm , zona en la que la muestra se rompe debido a la liberación del estrés acumulado durante la compresión. Como intuimos en experimentos anteriores, cabe esperar que a partir de un radio de unas 200 μm la concentración de defectos comience de nuevo a aumentar, pero las dimensiones de las muestras no permiten observar este fenómeno con claridad. La imagen Raman de que disponemos únicamente muestra una primera corona circular de defectos, como vemos en la Figura 5.68 donde se superpone la imagen Raman de la Figura 5.63 a una fotografía de la muestra, junto con una representación esquemática del estado de la muestra de grafito recuperado tras el ciclo de estrés, que se mostró anteriormente en la Figura 5.50.

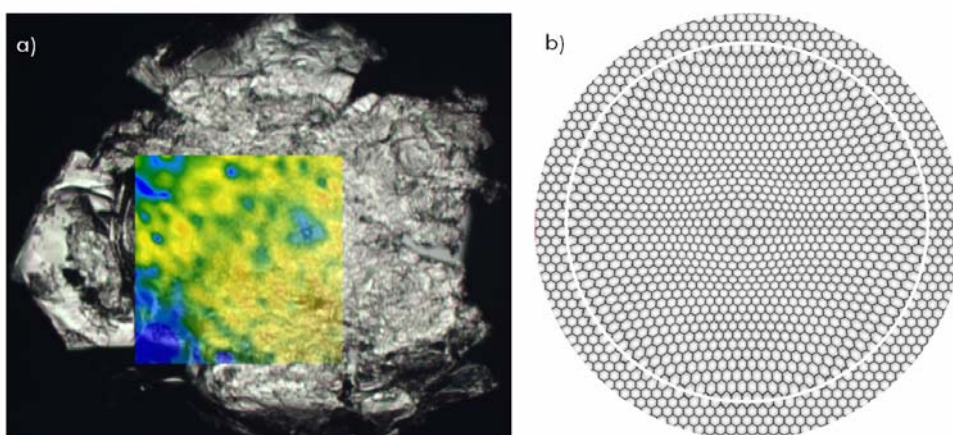


Figura 5.68. (a) Superposición de la imagen Raman y la fotografía de la muestra de grafito recuperado tras un ciclo de estrés de $\sigma_z = 3$ GPa. (b) Representación esquemática del estado de la muestra de grafito recuperado tras dicho ciclo de estrés.

5.5. RESUMEN

- La aplicación de las técnicas de alta presión ha permitido resolver la controversia existente en la literatura en cuanto al origen de algunas bandas de combinación y sobretonos del espectro Raman del grafito. Como por ejemplo, la banda centrada a 2442 cm^{-1} , que ha sido asignada a la combinación ($\text{oTO}+\text{G}$).
- Las bandas G y D' muestran el mismo desplazamiento en frecuencia al aplicar estrés, lo que pone de manifiesto que la anomalía de Kohn (responsable de la aparición de la banda D') no es sensible a dicha magnitud. Estos resultados en el grafito contrastan con los encontrados en muestras de nanotubos de carbono, en las que las bandas G y D' presentan diferente coeficiente de estrés.
- A partir de los desplazamientos en frecuencia con el estrés de las contribuciones más intensas del espectro Raman del grafito se han obtenido los parámetros modales de Grüneisen relativos. Nuestros resultados demuestran que aquellas vibraciones en las que está involucrada la banda D presentan mayores constantes de fuerza.
- La descomposición de las fuerzas que actúan sobre la muestra de grafito en nuestras condiciones experimentales permite estimar la fuerza de rozamiento entre las capas de grafeno. El grafito presenta un coeficiente de rozamiento cercano a la unidad en todo el intervalo de estrés estudiado. Por otra parte, el estrés efectivo sobre la muestra es proporcional al estrés a lo largo de la dirección axial ejercido por el yunque, con una constante de proporcionalidad de 1.5.
- Durante el proceso de descompresión se genera mayor número de defectos en el grafito que durante la compresión. El deterioro de la muestra se refleja en un aumento en la intensidad de las bandas asociadas a defectos: D, D' y (D+G). La propagación de defectos a lo largo de la superficie de la muestra sigue una distribución Weibull en las regiones más próximas al centro de máximo contacto de los yunques. Dicha distribución es compatible con el perfil de estrés de la muestra comprimida.
- La acumulación de estrés de cizalla durante la compresión provoca que al descomprimir la muestra, a una determinada distancia del centro, proporcional al diámetro del yunque, se rebase el límite de resistencia del grafeno y la muestra se rompa. A partir de ahí, la concentración de defectos disminuye bruscamente; aquellas regiones de la muestra en las que la concentración de defectos es menor presentan un parámetro de red relativo mayor a uno, lo que indica una elongación del enlace C–C.

- Al romperse la muestra durante el proceso de descompresión se generan dominios nanométricos de grafeno en la muestra, cuyo tamaño se puede estimar a partir de la frecuencia Raman de la banda G o de la relación de intensidades de las bandas D y G.
- La diferencia en frecuencia Raman entre las bandas D y G es un indicador muy fiable del grado de deformación de las capas de grafeno, tanto en compresión como en expansión.
- La novedosa técnica de imagen Raman permite conocer el estado de deterioro de una muestra de grafito recuperada tras un ciclo de estrés, como se ha confirmado de manera complementaria mediante microscopía AFM.

5.6. REFERENCIAS

- [1] Y. Kawashima, G. Katagiri, Fundamentals, Overtones and Combinations in the Raman Spectrum of Graphite, *Phys. Rev. B* **52**, 10053 (1995).
- [2] P. Tan, Y. Deng, Q. Zhao, W. Cheng, The Intrinsic Temperature Effect of the Raman Spectra of Graphite, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1818 (1999).
- [3] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027401 (2002).
- [4] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, Double-Resonant Raman Scattering in Graphite: Interference Effects, Selection Rules and Phonon Dispersion, *Phys. Rev. B* **70**, 155403 (2004).
- [5] S. Reich, C. Thomsen, Raman Spectroscopy of Graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2271 (2004).
- [6] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, M. A. Pimenta, Determination of LA and TO Phonon Dispersion Relations of Graphene Near the Dirac Point by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. B* **76**, 233407 (2007).
- [7] C. S. G. Cousins, Inner Elasticity and the Higher-Order Elasticity of some Diamond and Graphite Allotropes, Tesis Doctoral (2001).
- [8] P. N. Keating, Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
- [9] P. N. Keating, Theory of the Third-Order Elastic Constants of Diamond-Like Crystals, *Phys. Rev.* **149**, 674 (1966).

- [10] C. S. G. Cousins, M. I. Heggie, Elasticity of Carbon Allotropes. III. Hexagonal Graphite: Review of Data, Previous Calculations, and a Fit to a Modified Anharmonic Keating Model, *Phys. Rev. B* **67**, 024109 (2003).
- [11] C. S. G. Cousins, Elasticity of Carbon Allotropes. IV. Rhombohedral Graphite: Elasticity, Zone-Center Optic Modes, and Phase Transformation Using Transferred Keating Parameters, *Phys. Rev. B* **67**, 024110 (2003).
- [12] E. del Corro, J. González, M. Taravillo, E. Flahaut, V. G. Baonza, Interpretation of Raman Spectra of Double-Wall Carbon Nanotubes under Extreme Uniaxial Extreme Conditions, *Libro de abstracts Joint AIRAPT-22 y HPCJ-50*, (2009).
- [13] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185503 (2004).
- [14] E. del Corro, J. González, M. Taravillo, E. Flahaut, V. G. Baonza, Raman Spectra of Carbon Nanotubes under Extreme Uniaxial Stress, *Nano Lett.* **8**, 2215 (2008).
- [15] N. Ferralis, Probing Mechanical Properties of Graphene with Raman Spectroscopy, *J. Mater. Sci.* **45**, 5135 (2010).
- [16] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters, and Sample Orientation, *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- [17] C. Metzger, S. Remi, M. Liu, S. Kusminskiy, A. Castro Neto, A. Swan, B. Goldberg, Biaxial Strain in Graphene Adhered to Shallow Depressions, *Nano Lett.* **10**, 6 (2010).
- [18] A. F. Goncharov, Observation of Amorphous Phase of Carbon at Pressures above 23 GPa, *JETP Lett.* **51**, 418 (1990).
- [19] N. Mounet, N. Marzari, First-Principles Determination of the Structural, Vibrational and Thermodynamic Properties of Diamond, Graphite and Derivatives, *Phys. Rev. B* **71**, 205214 (2005).
- [20] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen, Graphite under Pressure: Equation of State and First-Order Raman Modes, *Phys. Rev. B* **39**, 12598 (1989).
- [21] J. Sandler, M. Shaffer, A. Windle, M. Halsall, M. Montes-Moran, C. Cooper, R. Young, Variations in the Raman Peak Shift as a Function of Hydrostatic Pressure for Various Carbon Nanostructures: A Simple Geometric Effect, *Phys. Rev. B* **67**, 035417 (2003).
- [22] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo,

- Origin of Dispersive Effects of the Raman D Band in Carbon Materials, *Phys. Rev. B* **59**, R6585 (1999).
- [23] A. F. Goncharov, Graphite at High Pressures: Amorphization at 44 GPa, *High Press. Res.* **8**, 607 (1992).
- [24] Y. Guo, W. Guo, C. Chen, Modifying Atomic-Scale Friction between two Graphene Sheets: A Molecular-Force-Field Study, *Phys. Rev. B* **76**, 155429 (2007).
- [25] E. Csapo, H. Zaidi, D. Paulmier, Friction Behaviour of a Graphite-Graphite Dynamic Electric Contact in the Presence of Argon, *Wear* **192**, 151 (1996).
- [26] C. Meade, R. Jeanloz, Yield Strength of Al_2O_3 at High Pressures, *Phys. Rev. B* **42**, 2532 (1990).
- [27] W. Weibull, S. Sweden, A Statistical Distribution Function of Wide Applicability, *J. Appl. Mech.* 293 (1951).
- [28] N. M. Pugno, R. S. Ruoff, Nanoscale Weibull Statistics, *J. Appl. Phys.* **99**, 024301 (2006).
- [29] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P. C. Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, *Nano Lett.* **6**, 2667 (2006).
- [30] T. W. Zerda, W. Xu, A. Zerdab, Y. Zhaob, R. B. Von Dreeleb, High Pressure Raman and Neutron Scattering Study on Structure of Carbon Black Particles, *Carbon* **38**, 355 (2000).
- [31] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene, *Nano Lett.* **7**, 238 (2007).
- [32] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, General Equation for the Determination of the Crystallite Size L_a of Nanographite by Raman Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006).
- [33] F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* **53**, 3 (1970).
- [34] K. Nakamura, M. Fujitsuka, M. Kitajima, Disorder-Induced Line Broadening in First-Order Raman Scattering from Graphite, *Phys. Rev. B* **41**, 12260 (1990).
- [35] N. Larouche, B. L. Stansfield, Classifying Nanostructured Carbons Using Graphitic Indices Derived from Raman Spectra, *Carbon* **48**, 620 (2010).
- [36] S. Kurita, A. Yoshimura, H. Kawamoto, T. Uchida, K. Kojima, M. Tachibanaa, P. M. Morales, H. Nakai, Raman Spectra of Carbon Nanowalls Grown by

Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, J. Appl. Phys. **97**, 104320 (2005).

- [37] Z. H. Ni, H. M. Fan, Y. P. Feng, Z. X. Shen, B. J. Yang, Y. H. Wu, Raman Spectroscopic Investigation of Carbon Nanowalls, J. Chem. Phys. **124**, 204703 (2006).

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este capítulo se resumen las conclusiones más relevantes de esta Tesis Doctoral. Se trata de agrupar de forma coherente los diferentes resultados descritos en mayor extensión en los resúmenes incluidos al final de cada capítulo. Siguiendo la estructura de esta Tesis Doctoral, las conclusiones pretenden dar respuesta a los dos objetivos generales planteados en el Capítulo 1. Como conclusión final, se comentarán algunas de las perspectivas que abre esta investigación.

6.1 DISTRIBUCIÓN DE ESTRÉS EN LOS YUNQUES

- El fonón A_{1g} del zafiro que aparece a 417 cm^{-1} permite estimar de forma eficiente el estrés ejercido por el yunque a lo largo de la dirección axial, puesto que dicho fonón no se ve afectado por las componentes de estrés en las demás direcciones. Al igual que el fonón A_{1g} del zafiro, el fonón LO de la moissanita centrado a 965 cm^{-1} presenta un mismo coeficiente, con independencia de las condiciones de estrés. Los coeficientes correspondientes son 1.9 y $3.9\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$, respectivamente.
- A partir de la combinación de nuestros resultados con los existentes en la literatura hemos podido conocer la relación de estrés entre las direcciones axial y radial, r_{ZR} , de los yunques, obteniendo valores aproximados de 1.82 en el zafiro y de 1.61 en la moissanita. Estos valores son comparables a los observados por otros autores en el diamante.
- A partir de la relación r_{ZR} hemos podido estimar la deformación de ambos materiales a lo largo de la dirección axial. La relación de pendientes de las curvas tensión-deformación obtenidas escala directamente con la relación entre los módulos de compresibilidad de ambos materiales.
- Se ha estudiado el perfil de estrés para cada uno de los yunques en todas las direcciones del espacio, obteniendo un decaimiento exponencial tanto del estrés como de la deformación en todas las direcciones; siempre y cuando nos encontremos dentro del régimen elástico y en ausencia de defectos. Estos resultados confirman la validez de la definición de los parámetros modales de Grüneisen en función del estrés.

- Una vez conocido el perfil de estrés en todas las direcciones se ha podido definir un valor crítico para el estrés axial. Por debajo de dicho valor, el perfil de estrés hacia el interior del yunque es plano y, por lo tanto, las componentes radiales son despreciables. Sin embargo, por encima de este valor de estrés axial aparecen componentes de cizalla, manifestándose en un ensanchamiento de algunas bandas Raman de ambos yunques. Estos valores de estrés axial crítico encontrados son 1.5 y 2.3 GPa para moissanita y zafiro, respectivamente.
- Al estudiar compuestos derivados del carbono en celdas de moissanita las contribuciones Raman de interés no aparecen en la misma región espectral que los fonones LO; en estos casos es posible estimar el estrés ejercido por el yunque a partir del desplazamiento Raman de un sobretono, el que aparece en torno a 1712 cm^{-1} , cuyo coeficiente con el estrés es $7.8\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$.

6.2 GRAFITO, GRAFENO Y OTROS COMPUESTOS DE CARBONO

- Entre las contribuciones del espectro Raman del grafito de origen más controvertido, o incluso no estudiado, se encuentran las bandas centradas alrededor de 2442 , 2935 y 3177 cm^{-1} , las cuales se han asignado a las siguientes bandas de combinación y sobretonos: ($\text{oTO}+\text{G}$), ($\text{D}+\text{G}$) y 2G , respectivamente.
- Al contrario de lo observado en nanotubos de carbono en experimentos idénticos a los incluidos en esta Memoria, las bandas G y D' del grafito se desplazan paralelamente al variar el estrés, con un coeficiente de $0.69\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$. Este resultado nos ha permitido analizar cómo evoluciona la curva de dispersión del fonón LO con el estrés. Así, mientras que en nanotubos de carbono la anomalía de Kohn se suprime a medida que aumenta el estrés, en el grafito dicha anomalía no parece ser tan sensible a esta magnitud.
- Los coeficientes con el estrés de los desplazamientos Raman de las contribuciones más intensas del grafito medidos en este trabajo nos han permitido calcular relaciones entre los parámetros modales de Grüneisen obteniendo un resultado muy revelador: estos parámetros modales de Grüneisen relativos toman valores en torno a 1.5 y a 1 dependiendo de que la banda D esté o no involucrada en la vibración correspondiente.
- A partir de estudios previos en grafito bajo presión se ha podido estimar el estrés efectivo ejercido sobre la muestra de grafito en las condiciones experimentales desarrolladas en este trabajo. Además, se ha encontrado una relación directa entre el estrés efectivo y el estrés axial con un factor aproximado de 1.5.

- A partir del estrés efectivo se ha calculado la fuerza de rozamiento entre las capas de grafeno, obteniendo un coeficiente de rozamiento igual a la unidad, que permanece constante a lo largo del intervalo de estrés considerado en nuestros experimentos.
- Al estudiar muestras de grafito recuperadas tras un ciclo de estrés se ha observado que el número de defectos generados durante la descompresión es mucho mayor que durante la compresión, aumentando, a su vez, la concentración de defectos a medida que disminuye el espesor de la muestra. Un aumento de defectos conlleva un aumento proporcional en la intensidad de las bandas D, D' y (D+G).
- La distribución de defectos en las muestras recuperadas parecen seguir una función Weibull compatible con el perfil de estrés generado por el yunque en la interfase con la muestra. No obstante, a medida que nos alejamos del centro de máximo contacto de los yunques, las componentes de cizalla generadas durante la compresión hacen que la muestra se rompa. Al romperse la capa de grafeno, disminuye la concentración de defectos y se generan dominios nanométricos cuyo tamaño se puede estimar a partir de la intensidad relativa de la banda D o la frecuencia Raman de la banda G.
- Se han encontrado regiones de la muestra, justo antes de que ésta se rompa, en las que la frecuencia Raman de la banda G presenta un valor inferior a su valor en condiciones normales; este fenómeno se asocia a una elongación del enlace C–C. Este hecho, junto con el diferente coeficiente con el estrés de las bandas D y G, ha permitido establecer una clara dependencia entre la diferencia de frecuencia Raman de ambas bandas y la deformación de la capa de grafeno, tanto en compresión como en expansión

6.3 PERSPECTIVAS

El tipo de experimentos, poco convencionales, llevados a cabo en esta Tesis Doctoral establece una nueva metodología para estudiar el comportamiento bajo compresión axial de diferentes materiales, no sólo aquellos susceptibles de uso en dispositivos de alta presión. Estos resultados, además, pueden emplearse como referencia para escalar los diseños actuales de celdas de alta presión a dispositivos capaces de albergar muestras de mayor volumen para diferentes aplicaciones. La combinación de nuestros resultados con cálculos de elementos finitos, sin duda, abre unas perspectivas muy halagüeñas en este campo.

Por supuesto, la metodología desarrollada en esta Tesis Doctoral abre un amplio abanico de posibilidades en el estudio de los sistemas de carbono, tanto grafeno como nanotubos, cuyo estudio ya ha sido abordado en nuestro laboratorio, aunque, por coherencia, los resultados no se han incluido en esta Memoria. De

hecho, debemos indicar que, una vez finalizados nuestros experimentos y tras retirar las muestras de grafito, se han observado muestras de grafeno de muy pocas capas adheridas sobre los yunques. El estudio de estas muestras bajo estrés constituye una de las perspectivas más prometedoras de este trabajo; ya que, de esta manera disponemos de muestras de grafeno no soportadas, directamente depositadas sobre el yunque de presión.

También tenemos previsto extender este tipo de estudios a otros compuestos laminares de interés en otras áreas, por ejemplo, semiconductores. El estudio del rozamiento en estos sistemas creemos que puede tener una especial relevancia tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado.

En definitiva, estamos convencidos de que con este trabajo se han sentado las bases de una prometedora línea de investigación, basada en la compresión axial de diferentes materiales en celdas de yunque; una práctica apenas utilizada actualmente, pero que no hay que olvidar que, como ocurre muchas veces en Ciencia, fue la primera utilizada por los pioneros de nuestra área científica.